image
not
available

UNIVERSITY OF WISCONSIN
NUMEN
LUMEN
LIBRARY

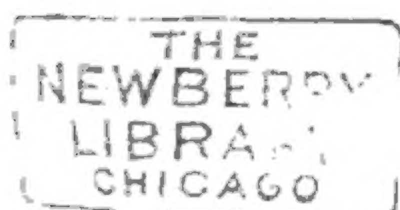
ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XIX.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUNZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE FÜNFUNDNEUNZIGSTER.

NEBST VIER KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1830.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes XIX. der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Zweites Stück.

Seite

Drittes Stück.

Seite

Viertes Stück.

ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, FÜNFTES STÜCK.

I. *Ueber die Zusammensetzung der Harnsäure und über die Producte, welche durch ihre Zerlegung mit Salpetersäure erzeugt werden;* von *F. Kodweiſs*

Es könnte in der That, wenn nicht gewagt, doch wenigstens überflüssig scheinen, die Untersuchung über einen Körper von Neuem aufzunehmen, welcher von Männern, wie Bérard, Prout, Döbereiner, Braconnot, zum Gegenstande genauer Forschung gewählt worden, zumal wenn dieses von Jemanden geschieht, der durch eine solche Arbeit sich erst in die öffentliche chemische Welt einzuführen gedenkt, wenn nicht auf der einen Seite die abweichenden Resultate der genannten Chemiker, und auf der andern manche neue Entdeckungen, die mit diesem Gegenstande innig zusammenhängen, wie z. B. die künstliche Erzeugung des Harnstoffs, die Erzeugung von Harnstoff und Cyansäure durch trockene Destillation der Harnsäure, die merkwürdige Veränderung der trocknen Harnsäure durch trocknes Chlor, eine neue genaue Analyse derselben wünschenswerth machen dürften. — Und aus diesem Grunde habe ich, ermuntert und unterstützt durch meinen sehr verehrten Lehrer, den Herrn Prof. Liebig, nachfolgende Arbeit unternommen,

und wage es, dieselbe dem nachsichtigen Urtheile des chemischen Publicums vorzulegen.

Die vorzüglichsten Arbeiten über die Harnsäure sind die von Bérard und Prout. Beide haben zuerst und beinahe zu gleicher Zeit Analysen von ihr und ihren Salzen geliefert; allein ihre Resultate stimmen nicht mit einander überein. Denn Bérard findet das Mischungsgewicht der Harnsäure in dem Kalisalz zu 110, und in dem Barytsalze zu 123, und läfst sie bestehen aus:

39,23	Stickstoff
33,62	Kohlenstoff
7,06	Wasserstoff
20,09	Sauerstoff

welches in der von ihm gefundenen Atomzahl ungefähr

3	Atome	Stickstoff
6	-	Kohlenstoff
7½	-	Wasserstoff
3	-	Sauerstoff

ausmacht.

Prout aber bestimmt ihr Mischungsgewicht zu 88, und findet sie zusammengesetzt aus:

40,25	Stickstoff
34,25	Kohlenstoff
2,75	Wasserstoff
22,75	Sauerstoff

welches auf 88 beträgt:

2½	Atome	Stickstoff
5	-	Kohlenstoff
2½	-	Wasserstoff
2½	-	Sauerstoff.

Später wiederholte Prout seine Analyse, und nun fand er die Harnsäure zusammengesetzt aus:

31,125	Stickstoff
39,875	Kohlenstoff
2,225	Wasserstoff
26,775	Sauerstoff.

Diese Analyse unterscheidet sich von seiner frühern nur durch das veränderte Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff, indem bei der erstern dieses wie 1:2, und bei der spätern wie 1:3 angenommen ist, wodurch die Menge des Sauerstoffs vergröfsert werden mufste. Nach dieser letzteren Analyse enthält die Harnsäure ungefähr:

2 Atome Stickstoff
6 - Kohlenstoff
2 - Wasserstoff
3 Sauerstoff.

Döbereiner, der gleichfalls eine Analyse der Harnsäure bekannt gemacht hat, fand dieselbe bestehend genau aus:

2 Atome Stickstoff
6 - Kohlenstoff
2 - Wasserstoff
3 - Sauerstoff

und hiernach wäre die Atomzahl =90.

Aufserdem hat Braconnot aus der Analyse des harnsauren Kali's das Mischungsgewicht der Harnsäure zu 93, und Dumenil aus der Zerlegung desselben Salzes dieses zu 168 bestimmt; — das harnsaure Ammoniak giebt jedoch nach Dumenil's Analyse nur 155 bis 160; — und Coindet fand in dem nämlichen Salze das Mischgewicht =89. — Hieraus geht hervor, dafs wenn auch die spätere Analyse von Prout und die von Döbereiner ziemlich übereinstimmen, beide jedoch von der von Bérard sehr abweichen, und mit den von Braconnot und Dumenil gefundenen Atomzahlen unvereinbar sind.

Die zu dieser Untersuchung verwandte Harnsäure wurde aus den Excrementen der *Boa constrictor*, nach Braconnot's Angabe, folgendermafsen ausgeschieden. Nachdem dieselbe mit verdünnter Salzsäure ausgezogen worden, löste man sie in Aetzkali, und dampfte bei sehr gelinder Wärme das Ganze zu einem Breie ab. Der-

selbe wurde auf feine Leinwand gebracht, und wiederholt so lange mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen, bis das zuletzt ablaufende ungefärbt war. Der sehr weisse Teig wurde sodann in kochendem Wasser gelöst und erkalten lassen. — Das zuerst sich in Flocken und später in krystallinischen Rinden abscheidende harnsaure Kali wurde wieder in Wasser aufgenommen und mit überschüssiger reiner Salzsäure die Harnsäure daraus gefällt. Der erste gallertartige Niederschlag vereinigte sich bald zu kleinen, blendendweissen, silberglänzenden Blättchen. Diese so erhaltene Harnsäure verwendete man zu folgenden Versuchen:

Erster Versuch. 0,01 Grm. wurden ungefähr mit dem 40fachen reinen Kupferoxyds auf's Innigste gemengt, und nachdem noch eine Lage Oxyd vor das Gemenge gelegt worden, vorsichtig verbrannt, und das sich entwickelnde Gas, nachdem durch gelindes Erwärmen der Verbrennungsröhre die atmosphärische Luft ausgetrieben worden war, aufgefangen; dasselbe enthielt in der

1. Röhre	auf	24	Vol. Stickgas	63	Vol. Kohlens.		=1:2,6
2.	-	- 19	-	- 52	-	-	=1:2,7
3.	-	- 21,25	-	56,25	-	-	=1:2,6
4.	-	- 25,5	-	65,75	-	-	=1:2,5

Zweiter Versuch. Dieselbe Menge Harnsäure auf dieselbe Weise vorgerichtet und verbrannt, lieferte in der

1. Röhre	auf	26	Vol. Stickgas	64	Vol. Kohlensäure		=1:2,4
2.	-	- 24	-	- 62	-	-	=1:2,5
3.	-	- 25	-	- 63	-	-	=1:2,5

Ein *dritter und vierter Versuch*, auf die nämliche Weise ausgeführt, ergab:

1. Röhre	auf	30	Vol. Stickgas	81	Vol. Kohlensäure		=1:2,7
2.	-	- 23	-	- 63	-	-	=1:2,7
3.	-	- 22	-	- 57	-	-	=1:2,5
4.	-	- 24	-	- 58	-	-	=1:2,4
5.	-	- 10	-	- 24	-	-	=1:2,4

Nimmt man aus diesen zwölf Verhältnissen das Mit-

tel, so erhält man in der Harnsäure ein Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff wie 1 : 2,5 oder wie 2 : 5, — ein Verhältnifs, das von demjenigen, welches Gay-Lussac, Bérard, Prout und Döbereiner erhielten, so sehr abweicht, dafs man es für nöthig fand, nicht allein so viele einzelne Versuche darüber anzustellen, sondern auch die Harnsäure auf ihre Reinheit auf's Genaueste zu prüfen, indem man vermuthen konnte, dafs trotz der sehr sorgfältigen Reinigung derselben doch noch irgend ein organischer Stoff beigemischt sey, von dem das halbe Atom Kohlenstoff herrühre, welches stets mehr erhalten wurde, als Gay-Lussac und Bérard fanden, oder dafs vielleicht, wenn man die letztere Analyse Prout's oder die von Döbereiner in Betracht zieht, die auf 1 Vol. Stickstoff 3 Volumina Kohlenstoff annehmen, irgend ein Körper alkalischer Natur noch mit der Harnsäure verbunden seyn könnte, welcher das fehlende halbe Atom Kohlensäure zurückzuhalten im Stande wäre. — Zu dem Ende wurde Harnsäure in Vitriolöl aufgelöst; die Auflösung war wasserhell, und nachdem durch Verdünnen mit Wasser die Harnsäure ausgeschieden war, wurde die filtrirte Flüssigkeit gelinde abgedampft; sie blieb ungefärbt, bis bei gröfserer Concentration und verstärkter Hitze braune Färbung unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure eintrat, welche von etwas aufgelöster Harnsäure herrührte, denn sättigte man die schwefelsaure Flüssigkeit zuvor mit Ammoniak, so wurde nach dem Abdampfen ein völlig weifses Salz erhalten. Aufserdem wurde Harnsäure beim Zutritte der Luft verbrannt, wobei im Platinlöffel ein kaum bemerkbarer Fleck zurückblieb, der mit Wasser erhitzt eine geringe alkalische Reaction gab, woraus folgt, dafs die nach Braconnot's Methode gereinigte Harnsäure einen sehr geringen Rückhalt von Alkali hat. Um jedem Einwurfe zu begegnen, löste man die Harnsäure in Vitriolöl und kochte die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit längere Zeit, wodurch eine

von Kali völlig freie Harnsäure erhalten wurde. Diesen Zweck erreicht man auch, wenn man die Harnsäure mehrmals mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser auskocht. Von dieser Säure wurde nun nochmals eine angemessene Menge einer qualitativen Analyse unterworfen, welche folgendes Resultat gab:

1. Röhre auf	23	Vol. Stickgas	61	Vol. Kohlensäure	=	1 : 2,6
2. -	- 28	- -	76	- -	=	1 : 2,6
3. -	- 22	- -	54	- -	=	1 : 2,4
4. -	- 19	- -	46	- -	=	1 : 2,4

Hieraus ist ersichtlich, dafs die alkalische Verunreinigung so unbedeutend war, dafs sie keinen Einflufs auf das relative Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure ausübte.

Da man sich überzeugt hatte, dafs, wie auch Bérard angiebt, obgleich derselbe eine so grofse Menge Wasserstoff in der Harnsäure fand, die bei 100° getrocknete Harnsäure kein Wasser mehr enthält, so wurde von 200 Th. Harnsäure, die längere Zeit bei der Temperatur von 100° getrocknet worden, auf folgende Weise der Wasserstoffgehalt bestimmt. Nachdem dieselbe ungefähr mit dem 40fachen reinen Kupferoxyd innig gemengt worden, brachte man sie in eine Verbrennungsröhre, und brachte vor das Gemenge noch eine Lage desselben Oxyds. Die also zugerichtete Röhre wurde hierauf an eine 1 Fufs lange, mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium angefüllte Röhre befestigt, und diese letztere mit der Glocke der Luftpumpe in Verbindung gebracht. Nachdem die Luft ausgepumpt worden, liefs man wieder neue hinzu, die, da sie durch das Chlorcalcium streichen mufste, um zu dem Gemenge in der Verbrennungsröhre zu gelangen, dort völlig trocken ankam, und somit jede Spur hygroscopischer Feuchtigkeit aus demselben aufnehmen mufste. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens fügte man einen kleinen mit Chlorcalcium gefüllten und genau gewogenen Cylinder, der in eine feine und

lange Röhre endigte, in die Verbrennungsröhre ein, und schritt sogleich zur Verbrennung. Die kleine Röhre mit Chlorcalcium hatte nach dem Versuche um 37 Th. zugenommen, folglich sind in 200 Th. Harnsäure 4,1 Wasserstoff enthalten, oder, was dasselbe ist, die Harnsäure enthält 2 Proc. Wasserstoff.

Erster Versuch. Quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs. 0,0625 Gr. wohlgetrockneter Harnsäure wurden mit Kupferoxd in dem Apparate, dessen sich Gay-Lussac und Liebig bei ihrer Analyse des knallsauren Silberoxyds bedient haben, und mit allen den Vorsichtsmafsregeln, die ein solches Verfahren erfordert, auf's Sorgfältigste verbrannt. Das erhaltene Gasgemenge betrug bei 27″ 4‴ Barometer und 21,2° C., 70 C. C. Diese auf 0° und 28″ B. reducirt, geben 63,16 C. C.

Zweiter Versuch. Dieselbe Menge Harnsäure auf gleiche Weise verbrannt, lieferte, bei 27″ 6‴,3 B. und 18,6° C., 68 C. C. Gas; diese auf 0° und 28″ B. reducirt geben 62,7 C. C.

Dritter Versuch. Eine gleiche Menge gab, bei 27″ 6‴,3 B. und 19° C., 68 C. C. Gas; diese auf 0° und 28″ B. reducirt, geben 62,1 C. C.

Ein *vierter Versuch* lieferte von derselben Quantität Harnsäure, bei 27″ 8‴,8 B. und 12,8° C., 66,5 C. C. Gas, diese geben auf 0° und 28″ B. reducirt 63,25 C. C.

Zieht man aus diesen vier Versuchen das Mittel, so erhält man für 0,0625 Säure 62,877 C. C. Gas.

Nimmt man an, dafs die Harnsäure auf 2 At. Stickstoff 5 At. Kohlenstoff enthalte, wie es die qualitative Analyse zeigte, so erhält man in jener Gasmenge:

17,964 C. C. Stickgas
44,913 - - Kohlensäure

und in 0,0625 Säure sind enthalten:

Stickstoff	0,0233770
Kohlenstoff	0,0248737
Wasserstoff	0,0012500
Sauerstoff	0,0129993
	0,0625000.

Zur Bestimmung des Mischungsgewichts der Harnsäure wurde harnsaures Kali angewendet, und dieses Salz auf folgende Weise dargestellt. In erhitztem wäfsrigen Kali wurde reine Harnsäure bis zur Sättigung aufgelöst und erkalten lassen. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene harnsaure Kali, nachdem es gut ausgewaschen, von Neuem in Wasser gelöst, lieferte durch gelindes Abdampfen weifse krystallinische Rinden, die wohlgewaschen und längere Zeit bei 100° getrocknet wurden. Eine genau abgewogene Menge hiervon unter die Glocke der Luftpumpe neben Chlorcalcium gebracht, verlor nach eintägiger Einwirkung des Letzteren im luftleeren Raume nichts von ihrem Gewichte.

Von diesem wasserfreien harnsauren Kali wurden 2000 Th. auf die Art zersetzt, dafs man die kochende Auflösung in Wasser mit überschüssiger Salzsäure fällte, und, nachdem das Ganze noch eine Zeit lang gekocht hatte, filtrirte.

Da durch einige vorausgegangene Versuche gefunden worden war, dafs eine auf die eben beschriebene Weise erhaltene Flüssigkeit noch etwas Harnsäure aufgelöst hält, so wurde zu deren gänzlicher Entfernung die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt, abgedampft und das trockne Salz bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Das erhaltene Chlorkalium wog 750 Th.

In einem zweiten Versuche, der mit 3500 Th. Harnsäure auf dieselbe Weise angestellt worden, erhielt man 1305 Clorkalium.

Ein dritter Versuch, in welchem das harnsaure Kali durch Hitze zerstört und dann mit Salzsäure ausgezogen wurde, gab von 600 Th. Kalisalz 226 Chlorkalium.

700 Th. harnsauren Kali auf gleiche Weise zersetzt, lieferte 261 Chlorkalium.

Aus obigem harnsauren Kali wurde harnsaurer Baryt dargestellt, indem man eine kochende Auflösung jenes Salzes mit salzsaurem Baryt fällte. Der sehr gut ausgewaschene und wohlgetrocknete harnsaure Baryt wurde in Salpetersäure durch Kochen gelöst und der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

1600 Th. harnsaurer Baryt lieferte auf diese Weise zersetzt 812 schwefelsauren Baryt.

900 Th. harnsauren Baryt durch Glühen zerstört, und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt umgewandelt, gab 455 schwefelsauren Baryt.

Um zu erfahren, ob dieses neutrale Salze seyen, wurde Harnsäure mit Boraxlösung gekocht, filtrirt und erkalten lassen. Das ausgeschiedene harnsaure Natron, nachdem es gut ausgewaschen worden, trocknete man längere Zeit bei 100°, und 782 Th., auf die beim Kalisalz angegebene Art zersetzt, lieferten 250 Th. Chlornatrium.

Um auf diese Weise harnsauren Natron zu erhalten, darf die Boraxauflösung nicht zu concentrirt seyn, weil sich sonst die in die kochende Flüssigkeit gebrachte Harnsäure sogleich mit einer Rinde von harnsaurem Natron überzieht, die die fernere Auflösung derselben verhindert. Man mufs auf 1 Th. Borax wenigstens 20 Th. Wasser nehmen.

Bei der Zersetzung des harnsauren Kali's oder Natrons darf man nicht unterlassen, die niedergefallene Harnsäure mit verdünnter Salzsäure auszukochen, weil, wenn diefs nicht geschieht, immer etwas Alkali mit der Säure vereinigt bleibt, und hierdurch das Mischungsgewicht der Harnsäure zu grofs ausfällt.

Versucht man, durch eine sich wechselsweise controllirende Analyse das Mischungsgewicht der Harnsäure zu bestimmen, indem man eine abgewogene Menge harnsauren Kali's in harnsauren Baryt umwandelt und die er-

haltene Quantität wiegt, so erhält man stets weniger Barytsalz, als man nach der Analyse jeder der einzelnen Verbindungen erhalten müfste; diefs rührt daher, dafs der harnsaure Baryt in Wasser etwas löslich ist.

Aufserdem wurde noch harnsaures Silberoxyd analysirt. Dieses bereitete man sich durch Fällen einer sehr verdünnten Lösung des harnsauren Kali's mit sehr verdünnter neutraler salpetersaurer Silberlösung. Der sehr voluminöse weifse Niederschlag läfst sich nur sehr schwer auswaschen, und wird während desselben und während des Trocknens allmählig gelb, endlich braun, bis er zuletzt, wenn er völlig trocken ist, schwarz aussieht.

Die Analyse dieses Körpers durch Glühen und nachheriges Verwandeln in Chlorsilber, gab stets ein gröfseres Mischungsgewicht, als das ist, welches durch die Zerlegung der oben erwähnten Salze erhalten wurde, wodurch eine Untersuchung dieses Salzes veranlafst wurde, welche zeigte, dafs dasselbe noch eine kleine Menge Kali enthielt.

Stellt man die Resultate der verschiedenen Analysen zusammen, so erhält man:

					Mischgewicht der Harnsäure.
im 1. Vers. v.	2000	harns. Kali's	750	Chlorkal.	=152
- 2. -	- 3500	- -	1305	-	=153,9
- 3. -	- 600	- -	226	-	=152,8
- 4. -	- 700	- -	261	-	=154
- 5. -	- 1600	- Baryt	812	schwefels. Bar.	=154,2
- 6. -	- 900	- -	455	- -	=153,2
- 7. -	- 782	harns. Natron	250	Chlornatr.	=151,8

Nimmt man das Mittel von allen diesen Versuchen, so erhält man für das Mischungsgewicht der Harnsäure 153,1.

Berechnet man die Analyse nach dieser Zahl, so findet man die Harnsäure zusammengesetzt aus:

			und in 100 Theilen berechnet.	beobachtet.
4	Atomen Stickstoff	=56	=37,08	37,4
10	- Kohlenstoff	=60	=39,74	39,79
3	- Wasserstoff	= 3	= 1,99	2,00
4	- Sauerstoff	=32	=21,19	20,81
		151	100,00	100,00.

Hiernach verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 4, und die Sättigungscapacität wäre demnach =5,298.

Die Destillationsproducte der trocknen Harnsäure sind durch die Versuche von Wöhler bekannt. Es sey erlaubt, hier nur noch anzuführen, dafs der Sublimat, der sich dabei erzeugt, eine eigenthümliche Verbindung der Cyansäure mit Harnstoff ist, die man künstlich bereiten kann, wenn man Cyansäure mit einer gesättigten Harnstofflösung kocht, woraus bei dem Erkalten cyansaurer Harnstoff in feinen Nadeln anschiefst. Derselbe ist in Weingeist ziemlich leicht löslich, und wird durch kochende Salpetersäure so zersetzt, dafs sich salpetersaurer Harnstoff erzeugt, und Cyansäure bei der Verdünnung niederfällt.

Das Verhalten der trocknen Harnsäure in trocknem Chlor ist von Liebig beschrieben worden; man erhält neben den Producten, die er angegeben hat, auch noch festes Chlorcyan, wenn man die Harnsäure gleich anfangs stark erhitzt. Nimmt man keine ganz reine Harnsäure, so enthält dieses Chlorcyan oft etwas Chloreisen, wodurch es gelb gefärbt ist, welches beweist, dafs die Schlangenexcremente eisenhaltend sind.

Erwärmt man Harnsäure mit so viel wäfsrigem Chlor, dafs sie nicht alle aufgelöst wird, und dampft man die erhaltene Flüssigkeit ab, so wird sie allmählig roth; und sie enthält Ammoniak und Kleesäure, aufserdem aber noch einen gelben, in Weingeist löslichen, zerfliefslichen gela-

tinösen Körper. Bei Ammoniakzusatz tritt die Röthung noch stärker hervor; es ist mir aber nie gelungen, ein krystallinisches Salz daraus zu erhalten.

Setzt man zu in Wasser vertheiltem harnsauren Kali so lange wäfsriges Chlor, bis dasselbe gelöst ist, so erhält man eine beinahe feste, durchsichtige, gelatinöse Masse, die bei Zusatz von Säuren weifse Flocken fallen läfst, die aber keine Harnsäure mehr sind.

Durch anhaltendes Kochen der Harnsäure mit Kali erhält man, unter Ammoniakentbindung eine Flüssigkeit, die Kleesäure enthält, so wie schon Gay-Lussac gefunden hat, dafs dieselbe Säure durch Schmelzen der Harnsäure mit Kali erzeugt wird.

Purpursäure.

Die Purpursäure wird, nach Prout, bekanntlich erhalten, wenn Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure digerirt, die Auflösung mit Ammoniak neutralisirt und gelinde abgedampft wird, wo nach dem Erkalten körnige, dunkelrothe Krystalle von purpursaurem Ammoniak niederfallen. Diese werden entweder gleich durch Salz- oder Schwefelsäure zersetzt, oder in Kali bis zur Entfärbung der Flüssigkeit erhitzt, woraus man dann durch verdünnte Schwefelsäure die reine Purpursäure fällt.

Nach Vauquelin ist dieser so erhaltene Körper eine Verbindung von einer andern eigenthümlichen Säure mit rother Materie, und nach ihm erzeugt sich bei schwacher Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure vorzugsweise eine rothe Substanz, bei stärkerer mehr dieser eigenthümlichen Säure, bis zuletzt beide verschwinden, und nur Kleesäure und Ammoniak in der Flüssigkeit bleiben.

Aufserdem hat Brugnatelli eine Substanz beschrieben, die er erythrische Säure nennt, und die man erhält, wenn man zu Harnsäure so lange Salpetersäure fügt, als diese noch Aufbrausen bewirkt, dann die sich absetzenden Flocken sammelt. Nachdem dieselben gewa-

schen sind, werden sie wieder in Wasser gelöst und freiwillig krystallisiren lassen. Diese erythrische Säure erhält man nach ihm auch durch Behandlung der Harnsäure mit Kleesäure.

Später hat Quesneville eine Methode angegeben, nach welcher man die Vauquelin'sche Säure erhalten soll, wenn man 1 Th. Harnsäure mit 2 Th. Salpetersäure von 1,273 spec. Gew., die mit 2 Th. Wasser verdünnt worden, in einem geräumigen Kolben übergiefst und den Kolben in Eis abkühlt. Wenn die Harnsäure aufgelöst ist, wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Bleiessig gefällt. — Der, nach seiner Angabe, rosenrothe Niederschlag wird ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man erhält so, wenn das Einströmen des Gases unterbrochen wird, nachdem alles Blei ausgefällt ist, rothe Säure, die bei fortgesetzter Einwirkung der Hydrothionsäure in weifse umgewandelt wird. Hierbei soll das rothe Pigment durch den Schwefel niedergeschlagen werden?

Wird 1 Th. Harnsäure mit 10 Th. Wasser in einem sehr geräumigen Gefäfse bis zum Kochen erhitzt, und während des Kochens tropfenweise Salpetersäure zugefügt, die zuvor mit der Hälfte Wassers verdünnt worden, so erfolgt bald ein sehr lebhaftes Aufbrausen, und es entwickelt sich eine grofse Menge Gas, welches aus gleichen Raumtheilen Stickgas und Kohlensäure gemengt ist. Fährt man mit dem Zusatze der Salpetersäure so lange fort, bis nur noch eine kleine Menge Harnsäure unaufgelöst ist, so erhält man nach dem Filtriren eine wasserklare, gelbliche Flüssigkeit, die, wenn das Erhitzen nicht zu lange gedauert hat, bei Zusatz von Ammoniak nicht roth wird. Verdunstet man sie aber nur kurze Zeit, so tritt bei Ammoniakzusatz rothe Färbung ein, die immer mehr zunimmt, je concentrirter die Auflösung wird. — Beträgt dieselbe ungefähr nur noch das 8fache des Gewichts der angewendeten Harnsäure, so erhält man nach

Zufügung von Ammoniak eine dunkelrothe dickliche Flüssigkeit, in der sich während des Erkaltens büschelförmig vereinigte, glänzend goldgrüne Krystalle bilden, die aus lauter, sehr platten 4seitigen Säulen zusammengefügt sind, von welchen die beiden schmälern Flächen röthlichbraun erscheinen. Diese Krystalle sind Prout's purpursaures Ammoniak. Sie bedürfen zu ihrer Auflösung mehr als 1000 Th. Wassers von mittlerer Temperatur; in kochendem sind sie viel leichter löslich. Sie röthen Lackmus sehr stark. Von Weingeist und Aether werden sie nicht aufgenommen. Mit verdünnter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure gelinde erwärmt, verlieren sie ihre Farbe und wandeln sich in gelblichweifse, seidenglänzende Blättchen um. Erwärmt man diese letzteren mit wenig Ammoniak, so erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, die bei gelindem Abdampfen die grünen Krystalle wieder liefert. Concentrirte Essigsäure nimmt sie ohne Zersetzung mit Leichtigkeit auf. In wenig erwärmtem Vitriolöl sind sie ohne Gasentwicklung mit safrangelber Farbe auflöslich. Wasser scheidet aus dieser Flüssigkeit eine gelblichweifse gelatinöse Masse, die in erwärmtem Ammoniak mit rother Farbe aufgenommen wird. Kochendes Vitriolöl zersetzt sie unter Entwicklung von sehr viel Kohlensäure und wenig schwefliger Säure, die Auflösung ist etwas braun, und Wasser scheidet nun nichts mehr ab. Essigsaures Blei fällt ihre wäfsrige Lösung hell purpurroth, — salpetersaures Silber dunkelpurpur, — beide Niederschläge sind in Wasser etwas löslich, und enthalten Ammoniak. Essigsaurer Baryt erzeugt einen dunkelgrünen Niederschlag, der in Wasser sehr wenig löslich ist. Hydrothionsäure entfärbt die wäfsrige Auflösung des purpursauren Ammoniaks unter Ausscheidung weifser, seidenglänzender Blättchen, die, mit Ammoniak erwärmt, mit dunkelrother Farbe wieder sich auflösen. Von Ammoniak werden diese Blättchen mit violetter Farbe aufgenommen, und beim Verdampfen an der Luft scheiden sich Krystalle von pur-

purpurem Ammoniak aus. Wird aber die Auflösung längere Zeit erhitzt, so fallen hellrothe gelatinöse Flocken nieder, die sich bei längerem Stehen nach und nach zu gelblichrothen, warzenförmigen Krystallen vereinen. — Aetzkali löst das purpursaure Ammoniak unter Ammoniakentwicklung mit dunkelvioletter Farbe auf. Aus dieser Auflösung setzen sich, wenn das Kali nicht im Uebermaafse angewendet wurde, bei längerem Stehen oder gelindem Verdunsten, kleine dunkelrothe Krystallchen ab, die Ammoniak und Kali enthalten. Mit überschüssigem Kali erhitzt, wird die Flüssigkeit unter steter Ammoniakentbindung farblos, und dann fällt verdünnte Schwefelsäure gelblichweifse, seidenglänzende Blättchen. Verbrennt man das purpursaure Ammoniak mit Kupferoxyd, so erhält man ein Gasgemenge von 1 Stickstoff auf 2,5 bis 2,6 Kohlensäure. — Denn zwei Versuche lieferten in der

1. Röhre	21	Vol. Stickgas	auf	56	Vol. Kohlensäure	=1:2,6
2.	- 21	-	-	- 56,5	- -	=1:2,6
3.	- 22	-	-	- 58	- -	=1:2,6
4.	- 25	-	-	- 65	- -	=1:2,6
5.	- 24	-	-	- 61	- -	=1:2,5
6.	- 21	-	-	- 52	- -	=1:2,5

Das purpursaure Ammoniak enthält Krystallwasser, denn wenn es nur kurze Zeit an der Luft liegt oder etwas erwärmt wird, so zerfällt es zu einem bräunlichrothen Pulver. Ich habe versucht, die Menge desselben zu bestimmen, allein keine übereinstimmenden Resultate erhalten, welches wahrscheinlich darin seinen Grund hat, dafs schon durch kurzes Trocknen an der Luft bald mehr, bald weniger das Krystallwasser verloren geht.

Unterwirft man längere Zeit bei 100° getrocknetes purpursaures Ammoniak einer Analyse zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes auf dieselbe Weise, wie dieses bei der Harnsäure beschrieben worden, so erhält man

2,7 bis 2,8 Proc. Wasserstoff, denn ein Versuch liefer auf 200 Salz 52, und ein zweiter 55 Wasser.

0,0625 gut ausgetrocknetes purpursaures Ammonia lieferte, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 12° C. und 28" 1 66 C. C. Gas. Diese auf 0° C. reducirt, geben 63,0 C. C.

Nimmt man an, das Verhältnifs des Stickstoffs zu Kohlenstoff im purpursauren Ammoniak sey wie 1:2, oder 2:5, so erhält man für 0,0625 Gr.:

		und in 100 Th.
Stickstoff	0,0226962	=36,31
Kohlenstoff	0,0243147	=38,9
Wasserstoff	0,0016875	= 2,7
Sauerstoff	0,0138016	=22,09
	0,0625000	100,00

ein zweiter Versuch mit 0,003 Darmst. Lth. =0,046875 Gr gab bei 4,8° C. und 27" 7"' B. 50 C. C. Diese auf 0° C und 28" B. reducirt, geben 47,36 C. C. Nach diese Analyse erhält man:

		und in 100 Th.
Stickstoff	0,0170473	=36,37
Kohlenstoff	0,0182846	=39,02
Wasserstoff	0,0012652	= 2,7
Sauerstoff	0,0102779	=21,91
	0,046875	100,00.

Versucht man aus den Niederschlägen, die man erhält durch Fällen des purpursauren Ammoniaks mit essigsaurem Blei oder salpetersaurem Silber, das Mischungsgewicht der Purpursäure zu bestimmen, so bekommt man stets sehr abweichende Resultate. Verbrennt man den Silberniederschlag mit Kupferoxyd, so erhält man ein Gasgemenge von 1 Th. Stickgas auf 2,6 Th. Kohlensäure also dasselbe, wie aus dem Ammoniaksalze selbst, woraus hervorgeht, dafs diese Körper Mischungen sind von ver-

än

änderlichen Mengen purpursauren Ammoniaks mit purpursaurem Silber- oder Bleioxydammoniak, wofür auch noch das spricht, dafs sie mit Kalk oder Kali schon in der Kälte Ammoniak entwickeln.

Ich habe oben angeführt, dafs wenn man purpursauren Ammoniak mit wäfsrigem Aetzkali erhitzt, die Flüssigkeit farblos wird, und dafs durch verdünnte Schwefelsäure aus dieser Flüssigkeit gelblichweifse, seidenglänzende Blättchen ausgeschieden werden. Dieses ist Prouts Purpursäure. Dieselbe ist in Wasser sehr schwer löslich, und ihre heifse Auflösung wird beim Erkalten weifslichtrüb. Von Weingeist und Aether wird sie nicht aufgenommen. In verdünnter Schwefel- und Salzsäure ist sie etwas löslicher, als in Wasser. Von erwärmtem Vitriol wird sie leicht aufgenommen, und Wasser scheidet sie unverändert aus. Heifses Vitriolöl zersetzt sie; — es entbindet sich viel Kohlensäure und wenig schweflige Säure; die Flüssigkeit ist kaum gefärbt, sie enthält Ammoniak, und Wasser scheidet nun nichts mehr aus. Ammoniak löst sie leicht auf; die wasserhelle Flüssigkeit wird, der Verdunstung an der Luft überlassen, oder bei gelindem Erwärmen, allmählig roth, bis zuletzt aus der völlig dunkelrothen Auflösung Krystalle von purpursaurem Ammoniak anschiefsen. Verdünnte erwärmte Salpetersäure löst sie ohne irgend eine Gasentbindung leicht auf, und bildet, langsam abgedampft, eine eigenthümliche krystallinische Verbindung, von welcher weiter unten die Rede seyn soll. Beim Erhitzen entwickelt die Purpursäure sehr viel cyanige Säure, wenig Blausäure, und es sublimirt neben wenig kohlensaurem Ammoniak eine ölige, bald festwerdende Substanz, die nach den wenigen Versuchen, die eine geringe Menge dieses Sublimats erlaubte, cyansaurer Harnstoff zu seyn scheint. Eine leichte Kohle bleibt zurück.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd giebt die Purpur-

säure ein Gasgemenge von 1 Th. Stickstoff auf 3 Th. Kohlensäure.

Denn es wurden erhalten:

1)	auf 22	Stickgas	68	Kohlensäure	=1:3
2)	- 20	-	60		=1:3
3)	- 21	-	59	-	=1:2,8.

Die Purpursäure enthält kein Krystallwasser, denn längere Zeit bei 100° getrocknet, verliert sie Nichts von ihrem Gewichte.

184 Th. wohlausgetrockneter Purpursäure lieferte beim Verbrennen mit Kupferoxyd, nachdem sie auf dieselbe Weise, wie es bei der Harnsäure angegeben ist, mit Chlorcalcium über die Glocke der Luftpumpe gebracht worden war, 38 Wasser, welches auf 100 Säure 20 Wasser =2,2 Wasserstoff giebt.

0,1 Gr. trockner Purpursäure mit Kupferoxyd auf das sorgfältigste verbrannt, lieferte, bei 8,2° C. und 27″ 11‴ B., 93,5 C. C. Gas, diese auf 0° und 28″ reducirt =90,41 C. C.; eine zweite Analyse gab von derselben Menge Säure bei 13° und 28″ B. 94,5 C. C., diese reducirt =90,1 C. C. Das Mittel hiervon ist 90,252 C. C. für 0,1 Grm. Da die Purpursäure 1 Vol. Stickgas auf 3 Vol. Kohlensäure ausgiebt, so erhält man in jenem Gasgemenge:

22,568	C. C. Stickgas
67,689	C. C. Kohlensäure
90,252	

und in 0,1 Gr. sind enthalten:

		und in 100 Th.
Stickstoff	0,02844968	=28,45
Kohlenstoff	0,03657424	=36,58
Wasserstoff	0,00222222	= 2,22
Sauerstoff	0,03275386	=32,75
	0,10000000.	

Die Analyse des purpursauren Baryts, den man erhält durch Fällen des purpursauren Ammoniaks mit essigsaurem Baryt, lieferte im

						Mischgew. der Purpursäure.
1. Vers. von	650	Th.	204	schwefels.	Baryts	=294,1
2 -	- 650	-	206	-	-	=293,4
3. -	- 250	-	78	-	-	=295,7
						=883,2.

Diese Resultate wurden durch Glühen des purpursauren Baryts und Verwandlung der geglühten Masse im schwefelsauren Baryt durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Des Mittel hiervon ist 294,4.

Berechnet man die quantitative Analyse der Purpursäure nach dieser Zahl, so erhält man:

			und in 100 Th. berechnet.	gefunden.
6 At.	Stickstoff	= 84	=28,57	=28,45
18 -	Kohlenstoff	=108	=36,73	=36,58
6 -	Wasserstoff	= 6	= 2,04	= 2,22
12 -	Sauerstoff	= 96	=32,66	=32,75
		194	100,00	100,00.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Purpursäure mit der des purpursauren Ammoniaks, so vermifst man eine stöchiometrische Uebereinstimmung. Der Grund hiervon liegt auf keinen Fall in den Analysen, denn diese wurden aufs Sorgfältigste angestellt, nach der oben angeführten Analyse des purpursauren Ammoniaks ist dasselbe zusammengesetzt aus:

4 Vol. Stickstoff
10 - Kohlenstoff
8 - Wasserstoff
4 - Sauerstoff

Zieht man hievon 1 At. Ammoniak ab und fügt 2 At.

Wasser zu, so erhält man sehr nahe die Zusammensetzung der Purpursäure, — allein, auch abgesehen davon, dafs eine solche willkührliche Annahme unerlaubt ist, so ist es sehr unwahrscheinlich, dafs die Purpursäure 2 Atome Wasser verliert, wenn sie sich mit Ammoniak verbindet.

Man könnte das purpursaure Ammoniak auch als eine eigenthümliche Verbindung der cyanigen Säure mit Kohlenwasserstoff betrachten, und die Purpursäure als eine Verbindung dieses cyanigsauren Kohlenwasserstoffs, wenn ich diesen Ausdruck wagen darf, mit einer andern durch die Zersetzung eines Theils jenes Körpers durch Kali erzeugten Säure, die auf 1 Stickstoff 4 Kohlenstoff enthalten müfste. — Dieses sind aber nur Vermuthungen, und da ich nur durch den Mangel an Harnsäure verhindert bin, die Untersuchung über diesen Gegenstand weiter fortzusetzen, so wünsche ich nicht, dafs man sie eher für geendet ansehen möge, als bis jeder Widerspruch in den Resultaten gelöst ist, welches, sobald ich mir wieder hinlängliches Material werde verschafft haben, geschehen soll.

Es findet sich oben angegeben, dafs die Purpursäure in verdünnter erwärmter Salpetersäure ohne die geringste Gasentwicklung leicht löslich ist. Wenn man diese Auflösung gelinde abdampft, so erhält man kleine rhomboëdrische Krystalle, welche eine eigenthümliche Verbindung der Salpetersäure mit Purpursäure sind. Sie besitzen einen sehr sauren zusammenziehenden Geschmack. An der Luft röthen sie sich und verwittern; gelinde erhitzt entwickeln sie salpetrigsaure Dämpfe und werden dunkelroth. Sie sind in Wasser und Weingeist leicht löslich. Kali löst sie zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit auf, aus der verdünnte Schwefelsäure unveränderte Purpursäure fällt. — Dampft man die Auflösung in Kali ab, so erhält man Krystalle von Salpeter, und, wenn das Kali nicht im Ueberschusse angewendet wurde, eine rothe zerfliefsliche Masse, welche, mit mehr Kali erhitzt,

gelb wird, indem sie Ammoniak entbindet. In Ammoniak löst sich diese Verbindnng der Salpetersäure mit Purpursäure leicht auf. Ueberläfst man die Auflösung sich selbst, so scheiden sich gelblichweifse Flokken ab, die Salpetersäure, Ammoniak und Purpursäure enthalten. Diese Flocken sind die erythrische Säure von Brugnatelli, wenigstens verhalten sie sich dieser sehr ähnlich. Mit Ammoniak erhitzt, werden die Krystalle der salpetersauren Purpursäure dunkelroth. Kalk- und Barytsalze fällen ihre wäfsrige Auflösung nur, wenn zuvor mit Ammoniak neutralisirt wurde. Die Niederschläge sind weifs und gelatinös. Essigsaures Blei bewirkt sogleich Fällung, die bei Zusatz von Ammoniak zunimmt. Der weifse Niederschlag wird beim Erhitzen oft roth.

Man erhält diesen Körper gleichfalls, wenn man nach Quesneville's Angabe verfährt, und reine Harnsäure in verdünnter Salpetersäure bei der Eiskälte auflöst. Diefs erfolgt mit sehr geringer Gasentwicklung. Es wird sodann mit Ammoniak neutralisirt und mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag, den man hierbei erhält, ist immer weifs, wenn die Auflösung der Harnsäure langsam und ohne Wärmemitwirkung vor sich ging. War aber die Salpetersäure zu concentrirt, so erhitzt sich das Ganze mehr oder weniger, trotz der Abkühlung. In diesem Falle fällt der Niederschlag rosenroth aus, indem sich etwas purpursaures Bleioxydammoniak erzeugt. Der weifse Niederschlag enthält, auch wenn er noch so gut ausgewaschen worden ist, neben purpursaurem Bleioxyd stets basisch salpetersaures Bleioxyd. Deshalb erhält man nach der Zersetzung desselben vermittelst Schwefelwasserstoff beim Abdampfen des Filtrats Krystalle von salpetersaurer Purpursäure. Diese Zusammensetzung wird erwiesen durch die Verbrennung mit Kupferoxyd, welche ein Gasgemenge von 1 Stickstoff auf 1,5 Kohlensäure liefert. Wie schon oben angeführt worden, so erhält man nach der Angabe

Quesneville's, wenn die Zersetzung durch Hydrothionsäure dann unterbrochen wird, wenn alles Blei ausgefällt ist, rothe Säure, die bei fortgesetzter Einwirkung des Schwefelwasserstoffs weifs wird, weil, wie er sagt, das rothe Pigment durch einen Ueberschufs der Hydrothionsäure mit gefällt würde. Allein da sein Niederschlag roth war, also Ammoniak enthielt, so mufste er bei früher Unterbrechung des Einströmens der Hydrothionsäure neben salpetersaurer Purpursäure auch noch purpursaures Ammoniak erhalten. Dieses letztere aber wird, wie wir oben gesehen haben, durch Hydrothionsäure in Schwefelammonium und Purpursäure zerlegt. Deshalb konnte die mit einem Ueberschusse des Schwefelwasserstoffs behandelte Auflösung keine rothe Säure mehr geben.

Man kann sich die salpetersaure Purpursäure auch noch auf folgende Weise bereiten, sie enthält aber sehr oft dann etwas Kali, wenn die Harnsäure nicht völlig rein war, die man hierzu anwendete. Erwärmt man nämlich 4 Th. Harnsäure mit 5 Th. Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt ist, gelinde, so erfolgt bald unter sehr lebhaftem Aufbrausen, wobei man die Entbindung von etwas salpetriger Säure wahrnimmt, die Auflösung der Harnsäure. Dampft man nun langsam ab, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Krystalle zeigen, so erhält man nach dem Erkalten eine weifse krystallinische Salzrinde, die, wenn sie von Kali frei ist, in Wasser leicht aufgelöst wird. Dieselbe röthet sich an der Luft und beim Erwärmen, und zeigt überhaupt alle die Charaktere der oben beschriebenen Krystalle.

Wird Purpursäure oder salpetersaure Purpursäure mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure erhitzt, so erfolgt eine sehr lebhafte Entwicklung von Kohlensäure und salpetriger Säure. Die Flüssigkeit enthält Ammoniak, und nach dem Abdampfen erhält man sehr oft grofse weifse Rhomboëder, die von einer gelben, beim Erhitzen

rothwerdenden, zerfliefslichen Masse umhüllt sind. Diese letztere enthält, neben Purpursäure, Kleesäure, Ammoniak und einem Ueberschufs von Salpetersäure, und kann durch wiederholtes Abdampfen mit concentrirter Salpetersäure in jene Krystalle verwandelt werden. Diese Substanz ist man leicht geneigt für eine besondere Säure zu halten; allein man findet bald, dafs es eine purpursaure Verbindung ist, denn sie wird bei gelindem Erhitzen roth, und wenn man ihre Auflösung mit essigsauren Baryt kocht, so fällt ein weifses Pulver nieder, indem die Flüssigkeit röthlich wird. Das Niedergefallene ist nichts anderes, als kleesaures Baryt, und in der Auflösung befindet sich purpursaurer Baryt. Die Krystalle selbst sind demnach eine Verbindung von Purpursäure mit Kleesäure. Erwärmt man dieselben mit wenig wäfsrigem Kali, so erhält man ein körniges, schwerlösliches Salz, das sich wie kleesaures Kali verhält, und das umgeben ist von einer rothen zerfliefslichen Masse, welche, mit mehr Kali erhitzt, Ammoniak entwickelt und gelb wird. In Ammoniak lösen sich die Krystalle leicht auf und bei gelindem Abdampfen erhält man in feinen, langen Nadeln ein weifses Salz, das beim Erwärmen roth wird, und Kleesäure enthält. Mit Vitriolöl erhitzt, giebt diese Verbindung der Kleesäure mit Purpursäure Kohlenoxydgas. Mit Kupferoxyd verbrannt, liefert sie ein Gasgemenge von 1 Stickgas auf 4 Kohlensäure.

Versucht man die Vauquelin'sche Säure darzustellen, indem man nach seiner Angabe 1 Harnsäure mit mehr als 2 Th. Salpetersäure längere Zeit erhitzt, dann mit Kalkmilch fällt und den Niederschlag mit Kleesäure zersetzt, in dem Verhältnisse, wie er dieses angiebt, so erhält man nichts als eine Verbindung von Purpursäure mit Kleesäure, die aber mehr Kleesäure enthält, als die oben beschriebene, denn beim Verbrennen mit Kupferoxyd erhält man ein Gas, das auf 1 Stickstoff 5 bis 7 Kohlensäure enthält.

Man kann sich eine ähnliche Verbindung künstlich bereiten, wenn man Purpursäure in Kleesäure, die sehr wenig Salpetersäure enthält, bis zur Sättigung durch Kochen auflöst. Nach dem Abdampfen schiefsen kleine sechsseitige Säulen an, die beim Erhitzen roth werden, sich mit verdünnter Salpetersäure ohne Zersetzung abdampfen lassen, und überhaupt alle die Eigenschaften der Vauquelin'schen Säure besitzen.

Salpetersäurefreie Kleesäure löst die Purpursäure nicht auf. Wenn daher Brugnatelli seine Säure wirklich auch mit Kleesäure darstellte, so war dieses nur möglich, weil sie Salpetersäure enthielt.

Erhitzt man Harnsäure mit so viel verdünnter Salpetersäure, bis die zuletzt zugesetzte Menge kein Aufbrausen mehr veranlafst, und fügt man jetzt Ammoniak zu, so scheiden sich zuweilen noch Krystalle von purpursaurem Ammoniak aus; — gewöhnlich aber geschieht dieses nicht, sondern es fallen gelbe oder gelblichrothe gelatinöse Flocken, die, sich selbst überlassen, zum Theil sich in gelblichweifse körnige Krystalle vereinigen. Werden diese Flocken wiederholt mit wenig Wasser ausgewaschen, dann in Wasser aufgenommen, indem sie sich leicht lösen, und mit Bleiessig gefällt, so erhält man einen gelblichen Niederschlag. Wird dieser durch Hydrothionsäure zersetzt und das Filtrat abgedampft, so erhält man Krystalle von kleesaurer und salpetersaurer Purpursäure. Die vom Blei-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält Ammoniak. Jene Flocken sind also entweder eine Verbindung oder ein Gemenge von kleesaurem, salpetersaurem und purpursaurem Ammoniak.

Bei allen den verschiedenen Zersetzungen der Harnsäure, die von den Chemikern beschrieben wurden, haben dieselben stets einen Körper übersehen, der sich jederzeit bildet, und dessen Bildung, obgleich man sie nicht unerwartet nennen kann, dennoch gewifs merkwürdig ist. Behandelt man nämlich irgend eine Auflösung der Harn-

säure in Salpetersäure kochend mit Bleioxydhydrat so lange, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und dampft man die filtrirte Flüssigkeit langsam ab, so erhält man eine schmierige, zerfliefsliche, gelbliche Masse. Wird diese mit starkem Weingeist ausgezogen und die weingeistige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schiefsen lange weifse und 4seitige Säulen daraus an. Diese Krystalle besitzen einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Beim Erhitzen entwickeln sie viel Ammoniak, es sublimirt wenig kohlensaures Ammoniak und ein graulichweifser Körper bleibt zurück, der bei stärkerer Hitze sich vollständig verflüchtigt. Aus der concentrirten wäfsrigen Auflösung dieser Krystalle fällt Salpetersäure weifse glänzende Schuppen. Dieser Körper ist nichts anderes, als Harnstoff. Sehr oft ist derselbe noch mit einer gelblich zerfliefslichen Substanz verunreinigt, von der man ihn durch wiederholtes Behandeln mit Salpetersäure und kohlensaurem Baryt befreien kann. Diese zerfliefsliche Substanz wurde stets in so geringer Menge erhalten, dafs eine Untersuchung mit derselben nicht möglich war. Diese soll jedoch in einer spätern Arbeit nachgeholt werden, wenn ich mir durch Zersetzung von viel Harnsäure eine hinlängliche Quantität desselben werde verschafft haben.

Die Entstehung des Harnstoffs auf dem angedeuteten Wege kann um so weniger auffallen, da Prof. Liebig gefunden hat, dafs der reine Harnstoff durch anhaltendes Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure durchaus nicht und durch concentrirte Salpetersäure nur sehr schwer zersetzt wird, und dafs sich der salpetersaure Harnstoff kochend abdampfen und krystallisiren läfst, ohne die geringste Veränderung zu erleiden.

II. *Ueber die Milchsäure; von J. J. Berzelius.*

(Aus dessen Lehrbuch, Th. IV. S. 699. des Originals.)

Leopold Gmelin, dessen umsichtsvolle Arbeiten einen so ausgezeichneten Platz in der Thierchemie einnehmen, hat sich fast an die Spitze Derjenigen gestellt, welche die Milchsäure entschieden für Essigsäure halten. Er scheint hiezu vor Allem dadurch veranlafst worden zu seyn, dafs er bei der Destillation milchsäurehaltiger Flüssigkeiten ein Destillat bekam, welches Lackmuspapier schwach röthete, und welches, mit Barythydrat gesättigt und abgedunstet, ein weifses Häutchen hinterliefs, aus dem er mit Schwefelsäure den Geruch von Essigsäure entwickeln konnte.

Ich habe diese Destillationen wiederholt, und ganz dasselbe Resultat wie Leop. Gmelin erhalten; allein ich habe beim Vermischen des Salzes mit Schwefelsäure niemals einen Geruch nach Essigsäure oder, genauer gesprochen, einen sauren Geruch verspürt; diefs war nur dann der Fall, wenn das Destillat Salzsäure enthielt, denn jedesmal, wenn mir die Mischung nach Essigsäure zu riechen schien, gab sie, nach Verdünnung mit Wasser und Vermischung mit salpetersaurem Silberoxyd, einen deutlichen Niederschlag von Chlorsilber. Als ich reine, in Wasser gelöste Milchsäure der Destillation unterwarf, erhielt ich ein Destillat, welches das Lackmuspapier röthete, und, bei gelinder Wärme abgedunstet, Milchsäure hinterliefs. Ich glaubte nun das Räthsel in der Annahme gelöst zu finden, dafs die Milchsäure, gleich der Boraxsäure, in geringer Menge überdestillire. Ich vermischte deshalb milchsaures Kali mit Weinsäure in geringem Ueberschufs und destillirte diefs Gemenge mit aller Vorsicht, bis etwas mehr als $\frac{9}{10}$ übergegangen war. Das Destillat, darauf abgedunstet, gab Milchsäure; als es aber ganz abgeraucht wurde, erschienen Krystalle darin, die, bei Auflösung in

Alkohol, eine Spur von saurem weinsaurem Kali zurückliefsen.

Hieraus geht hervor, wie selten es bei einem so niedrigen Destillationsapparat, wie eine Glasretorte, ganz gelingt zu verhindern, dafs eine Portion des feinen Nebels, der aus dem Springen der Bläschen beim Kochen entsteht, mit den Wasserdämpfen in den Retortenhals und von da in das Destillat übergeführt werde. Das Destillat verliert beim Umdestilliren alle Spur von Säure, was nicht geschehen könnte, wenn die darin befindliche Säure Essigsäure wäre. Dasselbe Verhalten zeigt sich in noch höherem Grade bei der Destillation von thierischen Flüssigkeiten, die oft so schleimig sind, dafs sie während der ganzen Destillation mit überzugehen drohen. Zu diesen Bemerkungen mufs ich noch hinzufügen, dafs man bei dem von Gmelin angeführten Versuch niemals mit Baryt ein krystallisirtes Salz bekommt, welches doch mit destillirter Essigsäure immer der Fall ist.

Das Angeführte betrifft nur die leicht zu beantwortende Frage: Ob die Milchsäure ganz einfach Essigsäure sey, die durch Destillation mit Wasser gereinigt werden könne; — eine Frage, die bestimmt mit *Nein* beantwortet werden mufs. Bedeutend verschieden von ihr ist die andere: Ob sich die Milchsäure zur Essigsäure verhalte, wie die Schwefelweinsäure zur Schwefelsäure; denn bei dieser Frage hört die Milchsäure nicht auf eine selbstständige Säure zu seyn, und der Name Essigsäure kann ihr nicht mehr beigelegt werden. Aus diesem letzten Gesichtspunkte betrachtet, müfste die Milchsäure sich wirklich in Essigsäure und in einem Thierstoff zerlegen lassen, auf eine solche Weise, dafs das Abgeschiedene kein Product, sondern deutlich ein Educt wäre. Denn es ist klar, dafs, wenn diefs nicht ginge, die Milchsäure als eine eigenthümliche Säure betrachtet werden mufs, da kein Grund vorhanden ist, sie für etwas anderes anzusehen.

Ich stellte deshalb einige Versuche gemäſs der Idee an, daſs die Milchsäure eine Verbindung von Essigsäure mit einem nicht flüchtigen, von ihr aber trennbaren Thierstoffe sey; allein alle diese fielen verneinend aus, daher ich nur die anführen werde, die meiner Meinung nach am meisten beweisen. Wie bekannt, ist das essigsaure Ammoniak so flüchtig, daſs es, in Wasser gelöst, mit demselben überdestillirt. Ich hatte ferner gefunden, daſs der Extractivstoff, welcher der Milchsäure und ihren Salzen mitfolgt, sich braun brennen läſst, ohne daſs die milchsauren Salze zersetzt werden. Ich erhitzte deshalb Milchsäure, so concentrirt als sie durch Verdunstung im Wasserbade erhalten werden kann, möglichst nahe bis zu der Temperatur, bei der der Extractivstoff braun wird, und leitete in einem ziemlich raschen Strom eine volle Stunde lang Ammoniakgas über sie hinweg. Dann wurde die Erwärmung eingestellt und das Ammoniakgas durch Wasserstoffgas aus dem Apparate getrieben. Die herausgenommene Masse roch nach gebratenem Häring und war braun, aber durchsichtig, röthete das Lackmuspapier und schmeckte sauer, hinterher aber salzig, von etwas absorbirtem Ammoniak, durch das sie in ein saures Salz verwandelt worden war. Es geht hieraus hervor, daſs die Milchsäure keine Essigsäure enthält, die bei einer Temperatur, welche der worin Thierstoffe zersetzt zu werden anfangen, nahe kommt, und welche die, bei der die Essigsäure verfliegt, weit übersteigt, sich in einer Atmosphäre von Ammoniakgas verflüchtigen läſst, zu welchem doch die Essigsäure wohl eine gröſsere Verwandtschaft haben muſs als zu einem Thierstoffe.

Dessen ungeachtet ist es nicht so leicht, den Thierstoff, welcher die Milchsäure verunreinigt, abzuscheiden, obgleich er, nach meiner Ueberzeugung, den Salzen derselben nur dadurch anhaftet, daſs er mit ihnen ein gemeinschaftliches Lösemittel besitzt, und die Salze eine gar zu geringe Neigung haben, sich durch Krystallisation von ihm zu trennen.

Folgende Methoden geben, wie ich gefunden, eine reinere Milchsäure, als die früher angewandten, obgleich noch keine vollkommen reine.

a) Das saure alkoholische Extract aus den Flüssigkeiten der Milch oder des Fleisches löse man in concentrirtem Alkohol auf und vermische die Flüssigkeit mit einer Lösung von Weinsäure in Alkohol von gleicher Stärke so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, setze darauf noch Weinsäure in Ueberschufs hinzu, und lasse das Gemenge 24 Stunden an einem kalten Orte stehen, damit sich alles darin zurückgehalteue doppelt-weinsaure Salz absetze. Man verdunste den Alkohol, löse den Rückstand in Wasser, und setze mit Wasser abgeriebenes kohlensaures Bleioxyd hinzu, so lange als noch etwas aufgelöst wird und bis die Lösung süfs schmeckt, darauf behandle man sie erstlich mit Blutlaugenkohle und dann, zur Fortschaffung des Blei's, mit Schwefelwasserstoffgas. Nachdem diefs geschehen ist, dunste man die Flüssigkeit ab, bis alles Schwefelwasserstoffgas vertrieben ist, und vermische sie dann mit frisch bereitetem, wohlgewaschenem und noch feuchtem Zinnoxydulhydrat, mit dem man sie unter bisweiligem Umschütteln mehrere Tage stehen läfst. Das hiebei entstandene basisch milchsaure Zinnoxydul, gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, giebt die reinste Milchsäure, welche ich habe erhalten können.

Allein auf diese Weise erhält man nur einen Theil der Säure; eine nicht unbedeutende Menge derselben bleibt in der Flüssigkeit zurück, und es ist mir nicht bekannt, ob diese Säure eine andere Säure ist, und folglich die Milchsäure durch diese Behandlung in zwei verschiedene Säuren zerlegt wird, oder: ob die Milchsäure mit Zinnoxyd ein in Wasser lösliches Salz giebt, welches vom Oxydul nicht zerlegt wird, denn wenn man die mit Zinnoxydul digerirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, fällt Schwefelzinn im Maximo nieder. Versucht

man, durch Digestion in starker Wärme, die Ausbeute an Milchsäure zu vergröfsern, oder fällt man ein milchsaures Alkali mit Zinnchlorür, so vereinigen sich Extraktivstoff und Milchsäure gemeinschaftlich mit dem Zinnoxydul, obgleich ein grofser Theil des ersterem doch in der Flüssigkeit zurückbleibt.

b) Die freie Säure des alkoholischen Extractes sättige man genau mit kohlensaurem Kali oder Natron, trockne die Lösung ein, und erhitze die Masse auf einer Sandkapelle, bis sie schmilzt, braun wird, und urinös riecht. Wenn dieser Geruch von dem nach gebratenem Häring oder gebratenem Fleisch ersetzt wird, nehme man die Masse vom Feuer, löse sie in Wasser, behandle sie mit Blutlaugenkohle bis sie farblos wird, filtrire, verdunste zur Trockne, löse das Salz in Alkohol, zerlege es mit Weinsäure, schaffe diese auf die zuvor angegebene Weise durch kohlensaures Bleioxyd fort, schlage dieses mit Schwefelwasserstoffgas nieder, und verdunste die Säure. Hiedurch bekommt man sie farblos, allein sie enthält noch ein durch die Blutlaugenkohle entfärbtes Extract, und ist minder rein als die mit Zinnoxydul erhaltene.

Die Milchsäure, auf diese oder jene Weise erhalten, ist farblos, ohne Geruch, und von einem beifsend sauren Geschmack, der bei Zusatz von Wasser sehr rasch abnimmt, so dafs er nach einiger Verdünnung kaum mehr zu schmekken ist. Bei 100° C. verdunstet, bis sie Nichts mehr verliert, ist die mit Zinnoxydul bereitete Säure trägflüssig wie ein zähes Oel; die auf die zweite Art erhaltene kann man sogar mit dem Gefäfse umkehren, ohne dafs sie ihre Stellung ändert. Beide zerfliefsen an der Luft; die erstere wird flüssig, die letztere syrupsartig. Wird sie stark erhitzt, so bräunt sie sich, kommt in gelindes Kochen, und giebt einen erstickenden Geruch, ähnlich dem von erhitzter Oxalsäure, darauf schwärzt sie sich, schwillt auch, riecht vegetabilisch brenzlich und hinterläfst endlich eine poröse Kohle. Sie löst sich in Alko-

hol in allen Verhältnissen, in Aether aber nur in geringer Menge.

Ihre Salze sind im reinen Zustand so gut wie unbekannt. Die von Scheele beschriebenen waren sämmtlich gummiähnlich und unkrystallisirbar, bis auf das Talkerdesalz und das durch Auflösung vom Zink in der Säure gebildete Salz, welche in Krystallen erhalten wurden. Eben so habe ich die meisten von ihnen gefunden. Sie lösen sich im Allgemeinen in Alkohol, durch die Verbindung mit verschiedenen extractiven Thierstoffen aber zu weilen ziemlich langsam. Auch werden sie in Alkohol ziemlich träglöslich, wenn ein Ueberschufs der Basis hinzukommt; wird dieser aber gesättigt, lösen sie sich leicht. Bei trockner Destillation geben sie eine säuerliche Flüssigkeit, im Geruche der von weinsauren Salzen etwas ähnlich, brenzliches Oel und Gase.

Milchsaures Kali, bereitet mit der durch Zinnoxydul gereinigten Säure, giebt, bei 80° C. verdunstet, eine krystallinische Salzmasse, welche an der Luft feucht und flüssig wird.

Milchsaures Natron, von eben der gereinigten Säure, giebt keine Anzeigen von Krystallisation, so lange die Säure vorwaltet; wenn man es aber mit kohlensauren Natron übersättigt, eintrocknet und in Alkohol löst, bekommt man bei Verdunstung in einer Temperatur von +50° C. ein krystallinisches Salz, bedeckt mit einer harten, farblosen, durchsichtigen Masse, welche an der Luft feucht wird.

Milchsaures Ammoniak, welchem man bei der Verdunstung einen Ueberschufs von Ammoniak erhält, giebt Anzeigen von Krystallisation. Das Ammoniak geht sodann fort und läfst ein zerfliefsliches saures Salz zurück. Bei der Destillation verliert es den gröfsten Theil seines Ammoniaks, ehe die Säure noch anfängt zersetzt zu werden, was schon Scheel beobachtet hat.

Die Salze von *Baryt-* und *Kalkerde* sind nur un-

ter der Gestalt durchsichtiger, gummiähnlicher, nicht zerfliefslicher Massen bekannt. Das *Talkerdesalz*, in gelinder Wärme verdunstet, schiefst in körnigen Krystallen an, was auch schon von Scheele bemerkt worden ist, allein bei schneller Verdunstung bildet es eine gummiähnliche, nicht zerfliefsende Masse. *Milchsaures Talkerde-Ammoniak* schiefst in nadelförmigen Prismen an, welche sich an der Luft nicht verändern. Man kann es dadurch erhalten, dafs man eine Lösung des Talkerdesalzes so lange mit verdünntem Ammoniak versetzt als noch ein Niederschlag entsteht, darauf filtrirt und verdunstet.

Milchsaures Bleioxyd giebt auch ein gummiartiges Salz; allein als ich einmal eine syrupsdicke Lösung lange stehen liefs, erhielt ich ein körniges Salz, welches, nachdem es mit Alkohol schnell von der syrupartigen Lösung abgeschieden worden, beim Trocknen leicht und silberglänzend wurde, wie ein mit Alkohol niedergeschlagenes Blutlaugensalz. Es verändert sich nicht an der Luft nnd löst sich in Alkohol. Im Allgemeinen hat die Milchsäure die Eigenschaft, ein in Alkohol lösliches Bleisalz zu geben, durch welches Kennzeichen sie sich deutlich von einer Menge anderer Säuren unterscheidet. Wenn das neutrale Salz mit etwas kaustischem Ammoniak versetzt wird, so fällt ein basisches Salz nieder. Diefs wird auch durch Digestion mit überschüssigem Bleioxyd erhalten, wobei dieses aufschwillt und sehr voluminös wird. Diefs Salz ist sehr träglöslich in Wasser und mehrentheils gefärbt, weil es vorzugsweise den Extractivstoff bindet; seine Lösung in Wasser wird durch die Kohlensäure der Luft getrübt, reagirt alkalisch und schmeckt zusammenziehend. Kocht man es mit Wasser und filtrirt die Lösung siedend heifs, so schlägt sich der gröfste Theil des Aufgelösten in Form eines hellgelben Pulvers nieder. Trocknet man dieses basische Salz, so wird es mehlig und

und zart im Anfühlen, und, wenn man es an einem Punkt anzündet, so verglimmt es wie Zunder, und läſst Blei zurück, gröſstentheils reducirt und etwa 83 Proc. vom Gewicht des Salzes an Bleioxyd entsprechend.

Milchsaures Kupferoxyd ist grün und schieſst nicht an. *Milchsaures Zinkoxyd* krystallisirt nach Scheele. *Milchsaures Eisenoxyd* ist rothbraun, gummiartig und unlöslich in Alkohol. *Milchsaures Quecksilberoxydul* ist zerflieſslich und löst sich in Alkohol, wird aber dabei leicht zersetzt, indem es einen Niederschlag von kohlensaurem Quecksilberoxydul giebt, und die Flüssigkeit einen Aethergeruch annimmt. *Milchsaures Quecksilberoxyd* ist roth, gummiartig und zerflieſslich. Es setzt nach einigen Wochen ein halbkrystallinisches, noch ununtersuchtes Pulver ab. *Milchsaures Silberoxyd* trocknet zu einer gummiartigen, durchscheinenden, weichen Masse ein, welche einen scharfen Metallgeschmack hat, in Alkohol löslich ist, sich aber dabei etwas zersetzt, beim Eintrocknen grüngelb und bei Wiederauflösung in Wasser roth wird. Es setzt dann einen braunen silberhaltigen Niederschlag ab.

Diese Beschreibung gilt ausdrücklich nur für die mit Alkoholextract mehr oder weniger verunreinigten milchsauren Salze. Im reinen Zustande sind sie, wie man annehmen kann, noch unbekannt. Diejenigen, welche sich in Zukunft mit diesem Gegenstande beschäftigen, müssen ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich darauf richten, ob das was hier Milchsäure genannt worden ist, ein Gemenge von zwei Säuren sey, die einander ähnlich sind, aber doch verschiedenartige Salze geben.

III. *Ueber den Käsestoff und die Milch, und deren neue Nutzanwendungen; von Hrn. H. Braconnot.*

(Mit einigen Abkürzungen aus den *Annal. de chim. et de Phys. T. XLIII. p.* 337.)

Der Käsestoff, der nahrhafteste Bestandtheil der Milch, ist seiner Natur nach keinesweges gehörig bekannt. Nach Hrn. Berzelius ist der frisch durch eine Säure ausgeschiedene Käse mittelst kohlensauren Baryts oder Kalks in Wasser löslich. Verdampft man diese Flüssigkeit in gelinder Wärme, so überzieht sie sich mit einem Häutchen, und man erhält endlich einen in Wasser unlöslichen Rückstand, welcher keinesweges, wie der schwedische Chemiker glaubt, durch Wirkung der Luft auf den gelösten Käsestoff erzeugt wird, sondern das Resultat der Verbindung dieses letzteren mit den angewandten Erdsalzen *). Nach Hrn. Chevreul ist der Käsestoff, im Zu-

*) Da der Verfasser sich auf Hrn. Berzelius beruft, so ist es wohl nicht unpassend, hier einzuschalten, was Letzterer im 4. Theile der neuen Ausgabe seines Lehrbuchs (dessen Uebersetzung bis jetzt noch nicht erschienen ist) von den Eigenschaften des Käsestoffs sagt.

Der Käsestoff befindet sich gröfstentheils im aufgelösten Zustande in der Milch, und es ist noch nicht mit Sicherheit bekannt, ob der Stoff, welcher mit der Butter den emulsiven Bestandtheil der Milch ausmacht, in seinem Verhalten ganz mit dem aufgelösten Käsestoff übereinstimmt. Um den Käsestoff darzustellen, vermischt man abgerahmte Milch mit verdünnter Schwefelsäure, welche sich mit dem Käsestoff verbindet und ihn in Form eines weifsen Coagulums niederschlägt. Man bringt ihn auf ein Filtrum, zerrührt ihn und befreit ihn durch Waschen mit Wasser von den Molken, worauf man ihn mit Wasser und kohlensaurer Kalk- oder Baryterde anrührt und digerirt. Die Säure verbindet sich hiebei mit der Erde, und der Käsestoff, welcher frei wird, löst sich im Wasser auf, und wird durch

stande der Reinheit, sehr löslich in Wasser, und aus diesem nach Art des Eiweifses durch Wärme abscheidbar; was diesen Chemiker veranlafst, mit Scheele, beide Substanzen für identisch zu halten, wiewohl sie keinesweges mit einan-

Filtriren von dem Erdsalze und dem darin zurückgebliebenen Butterfett abgesondert. Die durchgegangene Flüssigkeit ist blafsgelb und etwas schleimig, wie Gummiwasser. Bei ihrer Verdunstung riecht sie wie gekochte Milch und überzieht sich allmälig mit einer weifsen Haut, welche sich gerade so wie bei dieser abziehen läfst. Nach dem Eintrocknen bleibt der Käsestoff in Form einer bernsteingelben Masse zurück, welche in Wasser wieder löslich ist. Seine Auflösung in Wasser wird von Säuren coagulirt, selbst von Essigsäure, besonders wenn sie warm ist. Auch der Alkohol löst den Käsestoff, kochend mehr als kalt, weshalb sich der Ueberschufs beim Erkalten absetzt.

Der Käsestoff verhält sich zu Säuren fast wie das Eiweifs. Er giebt mit weniger Säure eine im Wasser lösliche, und mit mehr Säure eine schwerlösliche Verbindung, aus der sich die Säure auswaschen läfst, so dafs sie löslich wird. Seine hauptsächlichste Verschiedenheit vom Eiweifs besteht darin, dafs er von der Essigsäure gefällt wird. Dieser Niederschlag kann zwar in Essigsäure aufgelöst werden, erfordert aber dazu eine gröfsere Menge Säure als das Eiweifs und der Faserstoff. Die löslichen Verbindungen des Käsestoffs mit Säuren werden durch Cyaneisenkalium gefällt.

Auch mit Alkalien verbindet sich der Käsestoff unverändert, es sey denn, sie würden in concentrirter Lösung, in Ueberschufs und unter Erwärmung angewandt; dann wird er braun, haucht Ammoniak aus, und die Flüssigkeit enthält Schwefelkali. Eben so verbindet sich der Käsestoff mit den alkalischen Erden. Mit einer geringeren Quantität der Erde ist die Verbindung löslich, und die Kohlensäure der Luft scheidet die Erde von ihr ab. Eine solche Verbindung von Käsestoff mit Kalkerde scheint in der Milch enthalten zu seyn. Wenn dagegen der Käsestoff mit einem Ueberschufs vom Erdhydrat versetzt wird, so bildet sich eine basische, in Wasser wenig lösliche und sehr voluminöse Masse, welche durch Kochen mit Wasser allmälig auf die Weise zersetzt wird, dafs sich ein in Wasser löslicher extractivartiger Stoff bildet, aus dem die Kalkerde durch Oxalsäure niedergeschlagen werden kann. Die Auflösung des Käsestoffs in Wasser wird von allen den Erd- und Metallsalzen gefällt, welche das nicht coagulirte Eiweifs fällen, und der Gerbstoff schlägt

der verwechselt werden dürfen. Uebrigens stellt der Käsestoff durch seine Neigung, sich mit verschiedenen Körpern zu verbinden, seiner Isolirung grofse Schwierigkeiten in den Weg, was indefs durchaus nicht überraschen

ihn sowohl aus seiner wäfsrigen, wie aus seiner weingeistigen Lösung nieder.

Der Käsestoff ist wie seine nahen Verwandten, der Faserstoff und das Eiweifs, zweier Zustände fähig, des coagulirten und des nicht coagulirten. Was ich bisher anführte, betraf den nicht coagulirten. Der coagulirte wird nicht durch Aufkochen hervorgebracht, sondern auf eine dem Käsestoff ganz eigenthümliche Weise. Er tritt nämlich ein, wenn man eine Auflösung des Käsestoffs in Wasser oder auch gewöhnliche Milch mit der Schleimhaut vom Magen junger Kälber, dem sogenannten Lab, gelinde erhitzt. Auf welche Weise der Lab diefs Coagulum bewirkt, ist zu erklären ganz unmöglich. Man hat es für so natürlich gehalten, dafs die in den Absonderungsgefäfsen der Schleimhaut zurückgebliebene Säure des Magensafts diese Wirkung hervorbringe, allein das Verhalten gewinnt ein ganz anderes Ansehen, wenn man die verhältnifsmäfsigen Mengen von Milch und Lab betrachtet, welche bei der Bereitung des Käses angewandt werden.

Um hierüber eine positivere Kenntnifs zu erhalten, als sich von einer technischen Erfahrung ableiten läfst, wusch ich die Schleimhaut eines Kälbermagens mit kaltem Wasser sehr gut aus und trocknete sie dann. Ein Gewichtstheil von ihr wurde darauf in 1800 Gewichtstheile abgerahmter Milch gelegt, mit ihr langsam bis 50° C. erwärmt, und so lange in dieser Temperatur erhalten, bis die Gerinnung vollendet war; sie geschah so vollständig, dafs nur noch eine Spur von Käse in den abfiltrirten Molken zu finden war. Der Lab wurde nun herausgenommen, abgespült und getrocknet; er wog jetzt 0,94. Hieraus ist klar, dafs wenn auch die unbedeutende Menge, welche der Lab an Gewicht verlor, sich gänzlich mit dem Käsestoff verbunden hätte, durch diese Verbindung dennoch nicht das Coaguliren erklärt werden könnte, da die hinzugekommene Menge ganz unbestimmbar ist.

Die Verbindungen des coagulirten Käsestoffs mit Säuren gleichen durchaus denen des nicht coagulirten; allein, nach Fortnahme der Säure durch kohlensauren Kalk, löst sich der Käsestoff nicht auf.

Offenbar sind die beiden Zustände, der lösliche oder unge-

kann, sobald man, was bisher nicht geschehen ist, seine wahre Natur erkannt hat. Ich hoffe bald zu zeigen, dafs dieser Körper aus seiner Auflösung in Wasser durchaus nicht durch die Wärme zum Gerinnen gebracht wird, und dafs er alle Kennzeichen der Säuren besitzt, wiewohl er auch mit diesen und selbst mit den meisten Neutralsalzen Verbindungen und zwar unlösliche eingeht. Ich glaube indefs zuvor ein Product kennen lehren zu müssen, dafs für die Künste sehr nützlich werden kann.

Vom löslichen Käsestoff, in Betracht seiner technischen Anwendungen.

2500 Grm. Dickmilch oder weifsen Käses, wie er bei uns zu Markte gebracht wird, wurden auf einige Zeit der Siedhitze ausgesetzt. Er zog sich beträchtlich zusammen zu einer glutinösen, elastischen Masse, die auf einer grofsen Menge Molken schwamm, aus der Kali phosphorsauren Kalk und ein wenig Käsestoff fällte. Diese elastische Masse, nachdem sie zur Befreiung von den sauren Molken gut mit siedendem Wasser gewaschen worden, wog, im feuchten Zustande, 469 Grm. Diefs ist eine Verbindung des Käsestoffs mit Essigsäure und Milchsäure. Sie wurde zertheilt und mit 12,5 Grm. krystallisirten doppelt-kohlensauren Kali's und einer hinlänglichen Menge Wasser erhitzt. Die Auflösung geschah unter Aufbrausen, und es entstand eine schleimige, das Lackmuspapier stark röthende Flüssigkeit von fadem Geschmack. Sie wurde abgedampft und dabei fortwährend umgerührt, theils um die Verdampfung zu beschleunigen, hauptsächlich aber, um eine zu starke Erhitzung am Boden des Gefäfses zu verhüten. Es blieb ein Klumpen

ronnene und der geronnene, in die der Faserstoff, das Eiweifs und der Käsestoff versetzt werden können, den beiden Zuständen ähnlich, welche wir bei der Phosphorsäure, dem Zinnoxyd und der Titansäure antreffen, und in Zukunft vielleicht noch bei mehreren organischen und unorganischen Körpern auffinden werden. *P.*

zurück, welcher beim Erkalten Consistenz annahm, und sich zwischen den Fingern zu Häutchen ausziehen liefs; diese, auf einem Haarsieb an der Luft getrocknet, wogen 300 Grm. Ich betrachte diese Masse als saures käsesaures Kali, mit einem Rückhalt von Butter und einer geringen Menge von essigsaurem und milchsaurem Kali, Salzen, die in der Milch vorhanden sind. So getrocknet ähnelt sie dem Fischleim, ist gelblichweifs, halb durchsichtig und fade schmeckend. Sie ist gänzlich in kaltem und siedendem Wasser löslich, und giebt, wegen des Gehalts an Butter, eine milchige Flüssigkeit, welche man für wiederhergestellte Milch halten könnte. Man sieht, dafs die Bereitung des löslichen Käsestoffs, wenn man ihn gerade nicht in gröfster Reinheit zu haben beabsichtigt, sehr einfach ist; auch begreift man, dafs man statt des doppelt-kohlensauren Kali's käufliche Soda nehmen kann. Ich werde jetzt einige seiner Anwendungen in den Künsten und dem Haushalt angeben; viele andere wird man noch entdecken.

Diese Materie verändert sich, wie die Gallerte, nicht mit der Zeit, und kann daher aufbewahrt werden. Sie ist wohlfeil, da die Melkereien der grofsen Güter die Dickmilch in so grofser Menge liefern, dafs sie als Nahrungsmittel für den Menschen nicht ganz verbraucht wird. Der lösliche Käsestoff bietet, auf verschiedene Weisen den Speisen beigemischt, ein köstliches Nahrungsmittel dar, besonders auf langen Reisen und zur See. Seine wäfsrige Lösung, mit Zucker und Citronenschalen versetzt, eignet sich besonders für Genesende; auch giebt sie, wenn sie bei hinreichender Concentration erwärmt mit etwas Butter und Zuckerwasser versetzt wird, eine emulsive Flüssigkeit, die der Milch sehr ähnlich ist. Der lösliche Käsestoff besitzt im hohen Grade die Eigenschaft zu leimen. Verdampft man seine Lösung in einer Porcellan- oder Glasschaale, so haftet der Rückstand dermafsen an den Gefäfsen, dafs man ihn nicht abtrennen kann, ohne

nicht zugleich von diesen ein Stück losreifsen; auch habe ich mich oft einer heifsen und noch warmen Auflösung desselben bedient, um Glas, Porcellan, Holz und Stein fest zusammenzukitten. Dieselbe Lösung giebt auch auf Papier einen firnifsartigen glänzenden Ueberzug, und seit langer Zeit habe ich sie zum Aufkleben von Etiketten benutzt. Er kann auch in vielen Fällen statt der Hausenblase angewendet werden, um Seidenstoffen, Bändern und Gazen Glanz und Steife zu geben, um künstliche Blumen, englisches Pflaster u. s. w. zu bereiten. Zwar ist es mir nicht geglückt, Bier mit dem löslichen Käsestoff zu klären, allein ohne Zweifel kann er eben so gut wie die Milch und die Sahne zum Klären der Liqueure angewandt werden, da er sie markiger macht und ihnen die Eigenschaften giebt, welche sie durch das Alter erlangen; diefs rührt vermuthlich von der Verbindung des Käsestoffs mit der Essigsäure her, wie es ein Mittel anzudeuten scheint, welches im *Journal des connaissances usuelles* vorgeschlagen worden ist, und welches darin besteht, dafs man in diese Liqueure einige Tropfen Ammoniak hineinschüttet, welches die Essigsäure neutralisirt, welche sie beim Altwerden verlieren. Man begreift auch, dafs der lösliche Käsestoff mit vielem Vortheil die abgerahmte Milch ersetzen kann, welche Achard und Clémandot, gemeinschaftlich mit Thierkohle, bei der Fabrikation des Runkelrübenzuckers und zur Klärung der Syrupe empfohlen haben, da man die Anwesenheit der Molken nicht zu fürchten hat. Ich glaube auch, dafs der weifse Käse, nachdem man ihn durch Sieden vorläufig von den Molken getrennt hat, um ihn in eine trockne Substanz zu verwandeln, mit Hülfe von etwas Ammoniak sehr vortheilhaft zum Klären angewandt werden kann, wenn man einige Erdsalze zu Hülfe nimmt. In der That, als ich diese Substanz in Wasser löste, und etwas Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, oder selbst schwefelsauren Kalk in Pulverform hinzusetzte, trübte

die Flüssigkeit sich zwar in der Kälte nicht; allein bei der geringsten Erwärmung gerann sie gleichförmig zu einer einzigen opaken Masse, welche sich nach und nach beträchtlich zusammenzog, und aus welcher eine vollkommen klare Flüssigkeit herausflofs. Die Milch ist von jeher mit Recht von den berühmtesten Aerzten als ein Antidot gegen gewisse Vergiftungen betrachtet; denselben Zweck erfüllt der lösliche Käsestoff gegen die Mehrzahl der Metallsalze. Doch habe ich Gründe zu glauben, dafs das Eiweifs ihm in der Wirkung gegen Quecksilbersublimat noch vorzuziehen ist.

Chemische Eigenschaften des Käsestoffs.

Ich habe gesagt, dafs der Käsestoff eine Säure ist, und dafs sich seiner Darstellung im Zustande vollkommner Reinheit viele Schwierigkeiten entgegenstellen. Es ist nicht blofs, wie Hr. Chevreul glaubt, die Butter, welche die Erkennung seiner wesentlichen Eigenschaften verhindert, sondern vielmehr seine Neigung, mit den meisten Körpern verwickelte Verbindungen zu geben. Um ihn zu erhalten, verfahre man folgendermafsen. Nachdem man den löslichen Käsestoff, dessen vorhin erwähnt wurde, in siedendem Wasser gelöst hat, lasse man die Flüssigkeit in einem Trichter stehen, der unten verstopft ist, damit sich die Sahne auf der Oberfläche sammeln könne. Nun setze man eine geringe Menge Schwefelsäure hinzu, wodurch sich ein Coagulum von schwefelsaurem Käsestoff absondert. Diesen Niederschlag wasche man gut aus und erhitze ihn in Wasser, dem man eine sehr kleine, kaum zur völligen Auflösung desselben hinreichende Menge kohlensauren Kali's hinzugesetzt hat. Die schleimige Flüssigkeit, die hiedurch entsteht, verdünne man höchstens mit einem gleichen Volumen Alkohol. Es mufs hiebei anfänglich kein Niederschlag entstehen, sondern erst nach 24 Stunden; dieser nimmt die Butter, das schwefelsaure Kali und einen Theil des Käsestoffs mit fort. Man seihe

nun das Ganze durch Leinwand, wobei man eine durchsichtige Flüssigkeit bekommt, welche, zur Trockne verdampft, eine vollkommen durchsichtige Masse hinterläfst, welche Lackmuspapier röthet. Ich halte diese Materie für Käsestoff oder Käsesäure im Zustande ziemlicher Reinheit, doch darf ich nicht verhehlen, dafs nach der Verbrennung eine kleine Menge Kali zurückbleibt. Wenn man frisch gefällten essigsauren Käsestoff in Wasser löst, welches durch einige Tropfen Ammoniak schwach alkalisch gemacht ist, und man verdampft die Flüssigkeit bis zum starken Austrocknen des Rückstandes, so kann dieser, nachdem er wieder in etwas siedendem Wasser gelöst ist, augenblicklich und gänzlich durch eine hinreichende Menge Alkohol niedergeschlagen werden. Wenn man aber nur gerade so viel Alkohol hinzusetzt, dafs sich nach längerer Ruhe ein partieller Niederschlag bildet, so entsteht eine durchsichtige Flüssigkeit, welche, zur Trockne verdampft, Käsestoff hinterläfst, welcher keine Butter mehr enthält, und das Lackmuspapier röthet, aber, in Wasser gelöst mit Kalk versetzt, einen schwachen ammoniakalischen Geruch aushaucht. So erhalten, ist der Käsestoff eine trockne, an der Luft unveränderliche Masse, welche im Ansehen nicht von dem schönsten Mimosengummi zu unterscheiden ist, sich, wie dieses, in kaltem und siedendem Wasser gänzlich und zu einer schleimigen klebenden Flüssigkeit löst, welche bei Abdampfung Häutchen liefert, die sich in dem Maafse, als man sie fortnimmt, erneuen, so dafs man auf diese Weise fast den ganzen Käsestoff fortnehmen kann; allein diese Häutchen lösen sich, wenn man sie in Wasser bringt, eben so leicht wie vorhin, und geben eine Flüssigkeit von der vollkommensten Durchsichtigkeit. Mineralsäuren, mit Ausnahme der Phosphorsäure, verbinden sich mit dem Käsestoff, indem sie ihn zu einer weifsen, trüben, unlöslichen Substanz coaguliren; wenn indefs die Lösung hinreichend mit Wasser verdünnt ist, so bewirken sie keinen Niederschlag

mehr, wovon man sich mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure überzeugen kann. Erwärmt man diefs Gemenge, so wird es eher klarer als trüber; setzt man aber etwas Kalkwasser hinzu, so gerinnt es augenblicklich. Milch, die mit dem Doppelten ihres Volumens an Wasser verdünnt worden, gerinnt ebenfalls nicht durch Schwefelsäure; allein bei der geringsten Erwärmung kommt das Coagulum zum Vorschein, weil die Milch phosphorsauren Kalk enthält, welcher, nachdem er in schwefelsauren verwandelt ist, sich mit dem Käsestoff verbindet, und ihn gänzlich niederschlägt.

Wir haben gesagt, dafs die Phosphorsäure keinen Niederschlag in der Lösung des Käsestoffs hervorbringt; dasselbe gilt vom Kaliumeisencyanür; wenn man aber zu diesem letzteren Gemenge Phosphorsäure hinzusetzt, entsteht ein reichliches Coagulum. Arsenige Säure, die man mit der Lösung des Käsestoffs kocht, trübt dieselbe nicht, wenigstens wenn man sie nicht mit Wasser verdünnt. Der salzsaure Käsestoff, oder das mit Chlorwasserstoffsäure erhaltene Coagulum, löst sich in dem geringsten Ueberschufs von Käsestoff auf, kann aber durch einen neuen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder niedergeschlagen werden. Im Allgemeinen faulen die Verbindungen des Käsestoffs mit Mineralsäuren nicht. Ich habe gut gewaschenen schwefelsauren Käsestoff lange Zeit mit Wasser stehen lassen; er zertheilte sich darin und verschwand zum grofsen Theil, ohne indefs irgend einen faulen Geruch auszuhauchen. Es entstand eine gelbliche Flüssigkeit von bitterem und salzigem Geschmack, welche schwefelsaures Ammoniak, etwas Käsestoff und Aposepedine *) enthielt. Vegetabilische Säuren, wie Essig-, Wein-, Oxalsäure u. s. w., fällen den Käsestoff ebenfalls, und verbinden sich mit ihm; allein ein Ueberschufs

*) Der von Prout in gefaultem Käse entdeckte und von ihm Käseoxyd genannte Stoff. *P.*

von ihnen löst das Coagulum wieder auf, welches indeſs durch Zusatz einer Mineralsäure wieder erscheint.

Der Niederschlag, welcher durch Verbindung des Käsestoffs mit Säuren gebildet wird, löst sich mit Hülfe von Wärme auch in neutralen essigsauren Alkalien. Der Käsestoff, mit Kali, Natron oder Ammoniak gesättigt, bildet in Wasser sehr lösliche und an der Luft unveränderliche Verbindungen, welche vollkommen durchsichtig und dem Gummi ähnlich sind.

Alle Erden, alle Metalloxyde fällen die wäſsrige Lösung des Käsestoffs, indem sie unlösliche Verbindungen mit ihm eingeben. Erwärmt man diese Lösung z. B. mit Magnesia, so wird der Käsestoff gänzlich abgeschieden. Von reinem, mit Salpetersäure bereitetem Zinnoxyd, welches bekanntlich keine Neigung hat, sich mit Säuren zu verbinden, wird sie ebenfalls in der Kälte gefällt.

Alle Salze, mit Ausnahme der von Kali, Natron und Ammoniak, gehen mit dem Käsestoff Verbindungen ein, auf welche das Wasser keine Wirkung hat, wie folgende Beispiele zeigen werden.

Wenn man in eine Lösung von Käsestoff gypshaltiges Wasser oder etwas Kalk in Pulverform hineinschüttet, so bemerkt man keine Veränderung im Moment der Mengung; erwärmt man die Flüssigkeit, so bilden sich Häutchen, aus Käsestoff und schwefelsaurem Kalk bestehend, die unlöslich sind in siedendem Wasser. Eine wäſsrige Lösung von Käsestoff mit sehr reinem körnigen Marmor zur Trockne verdampft, hinterläſst einen in Wasser vollkommen unlöslichen Rückstand. Kohlensaures Kupferoxyd, kohlensaurer Bleioxyd, kohlensaurer Baryt und selbst schwefelsaures Baryt verhalten sich durchaus eben so, d. h. verbinden sich mit dem Käsestoff.

Schwefelsaure Magnesia und essigsaurer Kalk trüben die wäſsrige Lösung des Käsestoffs nicht merklich; bei geringster Erwärmung bildet sich aber augenblicklich ein Coagulum. Der Alkohol hat keine Wirkung auf den

Käsestoff; ist er aber sehr verdünnt, so löst er ihn auf; diefs giebt ein Mittel den Käsestoff völlig von Butter zu befreien, was bisher noch nicht gelungen ist.

Erwärmt man Zucker mit einer concentrirten Lösung des Käsestoffs, so verliert sie ihre Consistenz und wird sehr dünnflüssig; vermehrt man aber die Menge des Zukkers sehr, so scheidet sich der Käsestoff ab, in ähnlichen Klümpchen oder Häutchen, wie man sie durch Kochen aus der Milch erhält; allein beim Auswaschen lösen sie sich wieder vollständig im Wasser. Fast dasselbe Resultat erhält man mit den neutralen Salzen der löslichen Alkalien; allein mit Mimosengummi verliert der Käsestoff seine Löslichkeit gänzlich, was nur der Gegenwart von Erdsalzen oder einer freien Säure im Gummi zugeschrieben werden kann. Der Käsestoff schien mir keinen Schwefel zu enthalten. Uebrigens verhält sich Galläpfelaufgufs zu ihm wie zur Gallerte; sie erzeugt in Menge ein weifses Magma, welches in der Wärme klebrig und gefärbt wird.

Diefs sind die Eigenschaften, welche ich am Käsestoff oder, wenn man will, an der Käsesäure aufgefunden habe. Obgleich er Alkalien sättigt, so scheint er doch auch die Rolle einer Base zu spielen, da er sich mit Säuren verbindet; allein er sättigt sie keineswegs und ähnelt in dieser Beziehung gewissen schwachen Säuren, die eine lockere Verbindung mit anderen stärkeren Säuren eingehen.

Da der Käsestoff vermöge seiner auffallenden Neigung, Verbindungen mit den meisten Körpern einzugehen, in seinen wahren Eigenschaften so lange verkannt worden ist: so darf man wohl vermuthen, dafs die unter dem Namen *Pflanzeneiweifs* oder *Gluten* bekannte Substanz Käsestoff sey, versteckt oder unlöslich gemacht durch die Gegenwart von Erdsalzen, die immer in den bei Erwärmung gerinnenden Pflanzensäften so reichlich vorhanden sind. Gewifs ist es wenigstens, dafs man

das Pflanzeneiweifs im Zustande der Reinheit noch nicht kennt. Ich mufs hier gestehen, dafs ich bei Untersuchung der Saamen der Leguminosen, die ich unternahm, ehe mir die Eigenschaften des Käsestoffs bekannt waren, zu einem Irrthum verleitet worden bin, indem ich unter dem Namen *Legumin* eine Materie als eigenthümlichen Stoff aufstellte, der mir jetzt dem Käsestoff sehr analog zu seyn scheint. Man erhält nämlich diesen Stoff in dem Wasser gelöst, womit man den Brei von Erbsen oder weifsen Bohnen ausgewaschen hat, und er gerinnt nicht bei Erwärmung, weil dieser Saamen kein Erdsalz enthält, welches mit dem Käsestoff eine unlösliche Verbindung bilden könnte; hätten indefs diese Saamen durch Zufall schwefelsauren Kalk oder irgend ein anderes Kalk- oder Talksalz enthalten, so würde ich wahrscheinlich, verleitet durch den trügerischen Anblick des alsdann entstehenden Coagulums, nicht gefehlt haben, auf das Daseyn von Eiweifs zu folgern.

Nachdem ich die Haupteigenschaften des Käsestoffs aufgefunden habe, bleibt mir noch übrig zu zeigen, welcher Nutzen sich vermöge derselben aus der Milch ziehen läfst.

Wie die Milch auf ein kleineres Volumen zu bringen sey, um sie haltbar und zugleich angenehmer von Geschmack zu machen.

Aufser dem Käsestoff und der Butter enthält die Milch einige andere Substanzen, wie essigsaures Kali und einen Extractivstoff, die sicher nichts zu ihren guten Eigenschaften beitragen. Die Entfernung dieser nicht angenehmen Stoffe, verbunden mit einer keiner Abdampfung bedürfenden Concentration der Milch, erschien mir als ein für die Menschheit so wichtiges Problem, dafs ich glaubte meine Untersuchungen darauf richten zu müssen, und in der That hatte ich die Genugthuung, meinen Zweck

durch folgendes sehr einfaches Mittel vollkommen zu erreichen.

Ich nahm $2\frac{1}{2}$ Litres Milch, erwärmte sie bis etwa 45° C., und setzte zu verschiedenen Malen unter Umrühren verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, welche alle Butter und den Käsestoff als eine geronnene Masse abschied. Die Molken, von ihr abgesondert, reagirten nicht merklich auf Lackmuspapier, während bekanntlich die Milch dasselbe stark röthet. Es geht daraus hervor, daſs man die geringe Sauerheit der Milch mehr dem Käsestoff zuschreiben muſs, als der freien Essigsäure oder Milchsäure, deren Gegenwart in dieser Flüssigkeit mir nicht recht erwiesen scheint. Das so erhaltene Coagulum vermischte ich mit ungefähr 5 Grammen krystallisirten und gepülverten kohlensauren Natrons*), und löste es darin auf, was mittelst einer gelinden Wärme sehr rasch geschah. Die Flüssigkeit besaſs fast die nämliche Sauerheit wie frische Milch, und gab mir etwa ein halbes Liter einer Art von Sahne oder vielmehr einer vortrefflichen Franchipane, welche zu einer Menge eben so köstlicher als verschiedenartiger Speisen benutzt werden kann. Ich habe davon die vortrefflichsten aromatischen Crêmes gemacht. Vermischt man diese Art von Franchipane mit eben so viel Wasser, als Molken von ihr getrennt worden sind, und setzt etwas Zucker hinzu, so bekommt man eine vollkommen homogene Flüssigkeit, die der Milch durchaus völlig gleich ist, und dazu weit angenehmer schmeckt.

Milch-Conserve.

Man hat ehedem viele fruchtlose Versuche gemacht, die Milch zu trocknen, um sie aufbewahren zu können. Abdampfen führt nicht zum Ziele, denn man bekommt

*) Die Vorschrift ist ziemlich unbestimmt, da vorhin die Menge der Salzsäure nicht angegeben wurde. Wahrscheinlich hat man möglichst wenig Säure und so viel Natron, als zu ihrer Sättigung erforderlich ist, hinzuzufügen. *P.*

dadurch eine bräunliche, in Wasser unlösliche und unbrauchbare Substanz. Wenn man aber die concentrirte milchige Flüssigkeit, von der wir gesprochen, mit etwa ihrem Gewichte an Zucker erwärmt, so wird sie auffallend dünnflüssig, und man bekommt einen vortrefflichen, vollkommen homogenen Milchsyrup. Mit vielem Wasser verdünnt, giebt er eine weifse trübe Flüssigkeit, durchaus ganz wie gezuckerte Milch, aber weit vortrefflicher schmeckend. Da dieser Syrup sich vollkommen hält, so kann in Zukunft Jeder sich ohne die geringste Schwierigkeit seinen Bedarf an Milch augenblicklich verschaffen. Der nämliche Syrup mit etwas mehr Wasser verdünnt, giebt auch für Kranke oder Genesende ein sehr gesundes Nahrungsmittel ab, das sie nach ihrem Geschmack noch würzen können, und das ihnen sicherlich nicht die Magenbeschwerden verursacht, welche man häufig und mit Recht der Milch zuschrieben hat. Auch gab mir dieser Syrup, als ich ihn unter stetem Umrühren abdampfte, jedoch nicht über eine gewisse Gränze hinaus, weil sich sonst die Butter abscheidet, eine weiche Confiture, welche sich in einem locker verstopften Glase fast ein ganzes Jahr ohne die geringste Veränderung hielt.

In siedendem Wasser gelöst, diente sie mir zur Bereitung des Kaffees, der weit schmackhafter ausfiel, als der mit der besten Milch bereitete. Dieselbe Conserve, in dünnen Scheiben an die Luft gelegt, lieferte mir eine weifsliche, trockne, leicht zerreibliche Masse, welche sich wie die vorige fast ein Jahr lang unverändert hielt.

IV. *Ueber die Bildung der Butter; von Hrn. Macaire-Prinsep.*

(*Bibliothèque universelle, Tom. XLIII. p.* 379.)

Die Milch und ihre Bestandtheile sind bereits von so vielen Chemikern untersucht worden, dafs man glauben sollte, ihre Geschichte böte weder Neues noch Dunkles mehr dar. Dem ist aber nicht so, und abgesehen von einigen andern bei weitem nicht genügend erklärten Erscheinungen, ist meines Wissens bisher noch nicht genau ermittelt, was eigentlich bei Trennung der Butter von der Milch vor sich geht. Die Meinungsverschiedenheit, welche man bei den Autoren über einen so bekannten und gewissermafsen häuslichen Gegenstand antrifft, hat mich veranlafst, die nachstehenden Untersuchungen anzustellen.

Einige Chemiker sind der Meinung, dafs die Luft oder einer ihrer Bestandtheile beim Buttern absorbirt werde, und dafs hievon das an der Mündung des Butterfasses hörbare Zischen entstehe. Andere dagegen behaupten, es würde dabei viel Gas entwickelt, Kohlensäure, welche auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet worden sey. Allein alle Autoren, welche ich zu Rathe zog, scheinen bei Anführung dieser Meinungen stets grofse Zweifel zu hegen, und Einige derselben sogar entfernt anders über die Sache zu denken.

Erster Versuch. Um den Einflufs der Luft beim Buttern zu bestimmen, gofs ich Sahne, die ganz frisch von einem grofsen Gefäfs mit Milch abgenommen worden, in eine Flasche, die ich darauf wohl verschlofs. Ein starkes Schütteln, 5 bis 10 Minuten lang, reichte hin, die Butter abzusondern. Nach 4 bis 8 Minuten gewahrte man hie und da kleine, weifsliche, feste Punkte, die

die sich bei fortwährendem Schütteln vereinigten und augenblicklich eine einzige homogene Masse Butter bildeten. Als sie sich gänzlich abgesondert hatte, kehrte ich meine Flasche sorgfältig unter Quecksilber um und sammelte das in ihr enthaltene Gas. Ich überzeugte mich zunächst, dafs die Luft weder eine merkliche Verringerung noch Vermehrung in ihrem Volumen erlitten hatte. Darauf untersuchte ich sie. Sie schien mir durchaus wie vor dem Buttern zusammengesetzt; kein Reagenz wies die Gegenwart von Kohlensäure nach, und, mit Wasserstoffgas behandelt, fand sich dieselbe Sauerstoffmenge in ihr wie in der gewöhnlichen Luft. Es scheint also, dafs alleinig das Schütteln hinreiche, um die in der Flüssigkeit schwebenden Buttertheilchen einander zu nähern und zu vereinigen.

Zweiter Versuch. Um zu ermitteln, ob es zur Bildung der Butter nöthig sey, dafs die Milch eine Zeit lang an der Luft stehe, schlofs ich ganz frische Milch in eine Flasche ein; durch ein ganz gleiches, nur etwas länger fortgesetztes Schütteln erhielt ich eine vortreffliche Butter, und in gröfserer Menge, als man sie von der Sahne einer gleichen Quantität Milch erhalten haben würde. Beide Umstände sind leicht zu begreifen, denn da in der Milch weniger Buttertheilchen als in der Sahne vorhanden sind, so bedarf es zu deren Vereinigung einer längeren Zeit, und da in der abgerahmten Milch etwas Butter zurückbleibt, so mufs man bei dem hier angewandten Verfahren mehr Butter bekommen. Die Luft hatte auch in diesem Falle keine Veränderung erlitten. Dieser Versuch widerspricht Denen, welche glauben, die Milch absorbire Sauerstoff aus der Luft, um Sahne und späterhin Butter zu geben.

Dritter Versuch. Ganz frische Milch brachte ich in eine gebogene und mit einem Hahne versehene Röhre, die ich, nachdem sie mit einer guten Luftpumpe in Verbindung gesetzt worden, möglichst ihrer Luft entleerte und darauf durch den Hahn verschlofs. Nach einiger

Zeit schied sich die Sahne wie gewöhnlich aus, und als darauf die Röhre geschüttelt wurde, bildete sich eben so gut Butter wie in freier Luft. Die Röhre enthielt hiebei keine Luft, da die Luftpumpe in dem mit Dämpfen gefüllten Raum nur eine Spannung von einem Millimeter hinterliefs. Ich habe diesen Versuch mehrmals mit frischer Sahne wiederholt und immer mit demselben Erfolg.

Dieses Resultat schien mir entscheidend zu seyn, und liefs mir die voraussehen, welche ich mit andern Gasen als atmosphärische Luft erhalten würde. Indefs glaubte ich doch einige Versuche anstellen zu müssen.

Vierter Versuch. Eine gewisse Menge Sahne, die unter der Luftpumpe wohl von Luft befreit worden, wurde in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäfs gebracht und dieses darauf sorgfältig verschlossen. Um bei der Hineinbringung der Sahne das Entweichen des Gases zu verhindern, steckte ich ein an einem Ende ausgezogenes Glasrohr durch den Pfropfen der Flasche, so dafs es luftdicht in diesem festsafs. Diefs Rohr wurde mittelst eines darin genau schliefsenden Stempels mit Sahne gefüllt, und, wenn auf diese Weise eine zweckmäfsige Menge von dieser Flüssigkeit in die Flasche gebracht worden war, wurde das Rohr herausgezogen und die Oeffnung augenblicklich verkittet. Dann wurde die Sahne fünf Minuten lang geschüttelt, worauf sich die Butter abgeschieden hatte. Das Gas hatte, wie es eine Untersuchung zeigte, keine Veränderung erlitten, und die Butter besafs alle Eigenschaften der gewöhnlichen Butter, mit Ausnahme ihres Geruchs, der an das Wasserstoffgas erinnerte, in welchem sie bereitet worden.

Fünfter Versuch. Kohlenwasserstoffgas gab dieselben Resultate.

Sechster Versuch. Auch in Kohlensäure schied sich die Butter nach einem Schütteln von einigen Minuten als eine Masse aus. Diefs Gas war nicht verändert, löschte brennende Körper aus, und wurde ohne Rückstand von kaustischem Kali absorbirt.

Siebenter Versuch. In Sauerstoffgas fand dasselbe statt, ohne dafs es eine Spur von Kohlensäure erhalten oder sich sonst verändert hätte.

Ich glaube demnach aus diesen Versuchen schliefsen zu können, dafs das Schütteln allein zur Abscheidung der Butter nöthig ist, wahrscheinlich, indem es die Vereinigung der Theilchen derselben erleichtert, und dafs keine chemische Wirkung dieses Körpers auf die Luft oder deren Bestandtheile stattfindet. Zur Bestätigung dieser Ansicht kann ich die Thatsache anführen, dafs man zur Bereitung des fetten Rahmkäses, wie man ihn zu Neuchâtel in der Normandie verfertigt, die Sahne für sich in Mulden stehen läfst, wo die Feuchtigkeit verdunstet, und die Butter, nur durch eine geringe Menge von zurückbleibendem Käsestoff getrennt, sich zu einer Masse vereinigt. Deshalb hat dieser Käse auch einen buttrigen Geschmack. Fände eine Absorption von Sauerstoff statt, so müfste sich dabei auch eine Gewichtszunahme zeigen, aber gerade das Gegentheil ist der Fall. Es ist zu bemerken, dafs schon Macquer der Meinung war, dafs die in der Sahne schwebenden Buttertheilchen, durch die des Käsestoffs und der Molken an ihrer Vereinigung gehindert, nur einer Bewegung bedürften, um mit einander in Berührung zu kommen und in eine Masse zusammenzufliefsen.

Es bleibt mir noch übrig, einige andere Versuche anzuführen, deren Resultate in Folge der Wirkung des mit der Sahne angewandten Gases ein wenig verschieden sind.

Achter Versuch. Sahne, die in eine mit Chlor gefüllte Flasche gebracht worden, absorbirte beim Schütteln alles Gas und gestand nach einigen Minuten zu einer fetten, leichten, porösen, weifsen Masse, die nicht die physikalischen Eigenschaften der Butter zeigte, vielmehr einen frischen Geruch ähnlich dem der weifsen Käse unserer Obsthändlerinnen besafs, sauer schmeckte, Lackmuspapier röthete, auf Papier Fettflecke machte wie But-

ter, weich war wie diese, auch schon bei 20° R. schmolz, während Butter erst bei 30° flüssig wird. Im Moment, wo man diese Masse erwärmt und wo sie schmilzt, schwillt sie auf, füllt sich mit Blasen, entwickelt wäſsrige, das Lackmus röthende Dämpfe und zugleich einen starken Geruch nach Chlor oder vielmehr nach Salzsäure. Diese Dämpfe fällen das salpetersaure Silber zu einem weiſsen, am Lichte schwarz werdenden Niederschlag. Läſst man die Masse, nach dem Aufhören der Gasentwicklung, erkalten, so bekommt man als Rückstand zwei fette Körper, welche lange Zeit flüssig bleiben; der eine ganz flüssige ist durchsichtig, weiſs, wie gereinigtes Oel, macht Fettflecke auf Papier, ist nicht sauer und hat einen unerträglich ranzigen Geruch und Geschmack; der andere ist fester, salbenartig, gelblich und von gleichem Geschmack. Kali löst diese beiden Oele sehr gut und bildet Seifen mit ihnen. Der Luft ausgesetzt, nehmen diese fetten Körper eine gelatinöse Consistenz an und verfesten sich, auch bleibt der erste durchscheinend. Es scheint mir, als sey dieſs eine Verbindung von Chlor und Butter, welche anfangs noch Wasser und Sahne gebunden enthält, bei der geringsten Wärme aber zerstört wird, an der Luft sich aber mehrere Tage halten kann, ohne sich anders zu verändern, als daſs sie ein wenig ranzig wird. Die sauren Eigenschaften dieser Materie scheinen anzudeuten, daſs die Butter einigermaſsen in ihrer Natur verändert wird, und Wasserstoff an das Chlor abtritt. Ich habe mir übrigens vorgenommen, dieſs näher zu untersuchen *).

Neunter Versuch. Ein sehr ähnliches Resultat erhält man bei Anwendung von schwefliger Säure. Das

*) Als die Verbindung von Chlor und Sahne, nach zweimonatlicher Aufbewahrung, mit kaltem destillirtem Wasser behandelt wurde, ward dieses sauer und fällte salpetersaures Silberoxyd weiſs. Noch sichtbarer wurde die Wirkung, als man das Wasser so weit erwärmte, daſs die Substanz schmolz, wobei diese sich indeſs auch zersetzte.

Gas wird schnell absorbirt und dabei ein ähnlicher Körper wie mit dem Chlor erzeugt. Die Masse hat denselben Geruch, dieselbe Sauerheit und Farbe, schmilzt bei 22° R., kocht ebenfalls einige Grade stärker erwärmt, und hinterläfst dabei als Rückstand einen fetten, etwas dicklicheren Körper, der keineswegês sauer ist. Ich habe nicht untersucht, ob sich dabei Schwefelsäure bilde.

Aus dieser kleinen Arbeit scheint mir demnach hervorzugehen: 1) dafs in allen Gasen, die keine besondere chemische Wirkung auf Sahne ausüben, die Absonderung der Butter ohne Veränderung dieser Gase geschieht; 2) dafs diese Absonderung auch im luftleeren Raume stattfindet; 3) dafs dieselbe nur durch das Schütteln, also durch einen mechanischen Prozefs, bewirkt wird; 4) endlich, dafs gewisse Gase sich mit der Butter chemisch verbinden und dadurch deren Eigenschaften verändern.

V. *Untersuchung über die Zusammensetzung einiger kohlensauren Salze;*
von J. Setterberg.

(*Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f.* 1829. *p.* 120.)

Es ist zwar bis zu einem gewissen Grade richtig, die Niederschläge, welche kohlensaure Alkalien in neutralen Lösungen von Erd- und Metallsalzen hervorbringen, als kohlensaure Salze anzusehen; allein mehrere von ihnen enthalten auch chemisch gebundenes Wasser, und, wenn man die Formeln der bereits bekannten Salze dieser Art von Talkerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd u. s. w. betrachtet, wird man finden, dafs in ihnen die Kohlensäure und das Wasser ein wirkliches Doppelsalz bilden. Kohlensäure und Wasser bilden jedoch keine Doppelsäure, vielmehr hängt es gänzlich von der Eigenthümlichkeit eines

jeden Oxydes ab, in welchem Verhältnisse sich das Carbonat und das Hydrat verbinden. Deshalb ist es auch unmöglich, die Zusammensetzung dieser Salze a priori zu bestimmen, und dadurch bin ich veranlafst worden, meine Erfahrungen über diesen Gegenstand der Königl. Academie mitzutheilen.

Die analytische Methode, welche ich zur Analyse dieser Salze anwandte, war die gewöhnliche. Ich legte nämlich eine Portion des getrockneten Niederschlags in einen kleinen, vor der Lampe ausgeblasenen Kolben, verband dessen Hals, nachdem er ausgezogen und in eine passende Lage gebracht worden, durch ein Kautschuckglied mit einer kleinen, auf gewöhnliche Weise construirten Vorlage, die mit geschmolzenem und grob gepülvertem Chlorcalcium gefüllt war, und bewerkstelligte nun die Analyse unter den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln.

Aufserdem habe ich auch in einigen Fällen das Kohlensäuregas gemessen und daraus die Menge desselben berechnet. Hiezu bediente ich mich einer Glasglocke von $1\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser, die durch Einmessen von Quecksilber genau graduirt worden war, worauf ich dann das Gewicht der Kohlensäure, welche die Glocke füllte sowohl durch eine Analyse von kohlensaurem Kalk (reinem und klarem Kalkspath), als auch durch eine von kohlensaurem Silberoxyd bestimmte. Beim Gebrauch wog ich den Stoff, der analysirt werden sollte, in einem kleinen Kolben ab, dessen Hals darauf zu einer feinen Röhre ausgezogen, und, nachdem auf die bei Gasversuchen gewöhnliche Weise gebogen worden, mit einer Quecksilberwanne in Verbindung gesetzt wurde. Die Kohlensäure wurde aus ihrer Verbindung durch eine den Umständen angepafste Erwärmung ausgetrieben, und wenn die Gasentwicklung aufgehört hatte, trieb ich das Wasser, welches fast immer zugegen war, durch eine gelinde Erwärmung in den unteren Theil der Röhre, welchen ich dann abschnitt, und den Gewichtsverlust des Kolbens bestimmte.

Das Volumen der Kohlensäure wurde sodann auf völlige Trockenheit, auf 20° C. und 0m,76 Barometerstand nach Gay-Lussac's Formeln reducirt. Da das Kohlensäuregas atmosphärische Luft aus dem Kolben mitführt, so habe ich dasselbe immer durch ein Stück Kalihydrat absorbiren lassen, und nachdem dieses 12 bis 16 Stunden darin gelegen hatte, das rückständige Volumen von atmosphärischer Luft auf die genannte Temperatur und Barometerhöhe reducirt, und von dem des Kohlensäuregases abgezogen. Diese Methode, gehörig ausgeführt, giebt zuverlässige Resultate. Es stellt sich indefs der Uebelstand ein, dafs eine Portion Kohlensäure in dem Kolben zurückbleibt und also verloren geht. Um diesen Fehler zu verringern, hatte ich, bei Verfertigung des Kolbens, zuerst die Glasröhre auf eine kleine Strecke ausgezogen, und dicht neben diesem engern Theil der Röhre die Kugel ausgeblasen, der ich eine solche Gröfse gab, dafs sie von dem zu analysirenden Stoff gefüllt wurde.

Nach dieser Auseinandersetzung der Methode werde ich nun die untersuchten Salze näher beschreiben.

Kohlensaures Kobaltoxyd.

Eine etwas verdünnte Lösung von Kobaltchlorid wurde unter fortwährendem Kochen mit einer im Ueberschufs hinzugesetzten Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali gefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde in einen kleinen Kolben gebracht und abermals getrocknet, bis er nichts mehr an Gewicht verlor. Bei der Analyse gab er:

				berechnet.
Wasser	13,62	bis	13,36	13,53
Kohlensäure	16,67	-	16,23	16,46
Kobaltoxyd	69,71	-	70,41	70,01

welches die Formel giebt: $2\dot{C}o^2\ddot{C}+\dot{C}o\dot{H}^4$.

In eine kochende Lösung von doppelt-kohlensaurem

Kali wurde eine neutrale Lösung von Kobaltchlorid eingetröpfelt. Der Nieddrschlag, auf angegebene Weise behandelt, gab: 12,51 bis 12,44 Wasser, 18,74 bis 18,78 Kohlensäure und 68,75 bis 68,78 Kobaltoxyd.

Der Versuch wurde nun dahin abgeändert, dafs man die Flüssigkeiten warm, aber nicht siedend, mit einander vermischte und den Niederschlag mit warmen Wasser auswusch. Diefs führte dabei beständig Kobaltoxyd mit. Bei der Analyse wurden erhalten 12,03 Wasser, 19,06 Kohlensäure und 68,91 Kobaltoxyd. Diefs Verhalten scheint zu beweisen, dafs es ein anderes kohlensaures Salz giebt, weil dieses beim Niederschlagen und Auswaschen gröfstentheils zersetzt wird.

Eine gute Methode, die Reinheit des Kobaltoxyds zu prüfen, besteht darin, dafs man das frisch geglühte und gewogene Oxyd in einem Platintiegel mit destillirter Schwefelsäure, die zuvor mit etwas Wasser verdünnt worden, übergiefst, zur Trockne verdunstet, und das rückständige Salz bis zum schwachen Glühen erhitzt. Bestimmt man nun die Gewichtszunahme, und fällt sie nicht so aus, wie sie nach der Rechnung seyn mufs, so kann man es als entschieden ansehen, dafs das Kobaltoxyd fremde Stoffe beigemengt enthält. Es versteht sich übrigens von selbst, dafs man sich zuvor der Abwesenheit von Nickeloxyd versichert haben mufs.

Kohlensaures Nickeloxyd.

Fällt man eine neutrale und etwas concentrirte Lösung von Nickelchlorid unter fortwährendem Sieden mit doppelt-kohlensaurem Kali, so erhält man, falls das Nickel durchaus frei von Arsenik ist, einen gelatinösen Niederschlag. Nach Auswaschung mit warmen Wasser schrumpft er beim Trocknen stark zusammen, und wird dabei von einer Menge weifser Punkte durchstreut. An einem warmen Ort getrocknet, gab er bei zwei Versuchen, Was-

ser 17,73 bis 17,64, Kohlensäure 14,83 bis 14,96, und Nickeloxyd 67,54 bis 67,40.

Dasselbe Oxyd wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in vielem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung siedend mit einem Ueberschuſs von einfach-kohlensaurem Kali gefällt. Der Niederschlag wurde in zwei Theile getheilt, einer derselben mit siedendem und der andere mit kochendem Wasser gewaschen. Bei der Analyse, welche bei lufttrocknem Zustand der Präparate, ohne vorherige Trocknung bei höherer Temperatur, angestellt wurde, gab das

	mit kaltem Wasser gewaschene	mit siedendem Wasser gewaschene
Wasser	25,35	23,17
Kohlensäure	5,15	5,23
Nickeloxyd	69,50	71,69

Man sieht also, daſs das Waschen mit Wasser keinen merklichen Einfluſs auf die Zusammensetzung des Präparates hat, wenn man die relativen Mengen des Oxydes und der Kohlensäure vergleicht, obgleich der Wassergehalt hiebei sich nach der Feuchtigkeit der Luft richtet.

Dasselbe Oxyd wurde deshalb abermals in Salzsäure gelöst und wie zuvor behandelt, mit dem Unterschiede jedoch, daſs man eine mehr concentrirte Lösung anwandte und ungefähr eben so viel Kali in Ueberschuſs zusetzte, als zur Fällung verbraucht war. Der Niederschlag wurde bei 100° C. im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, bis er nichts mehr an Gewicht verlor. Er fand sich zusammengesetzt aus 15,25 Wasser, 11,06 Kohlensäure und 73,69 Nickeloxyd.

Das Oxyd wurde wieder in Salzsäure gelöst, die Auflösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in einer groſsen Menge Wasser gelöst, die Lösung, die deshalb nur in Masse grün aussah, mit kohlensaurem Kali in Ueberschuſs gefällt, und der Niederschlag mit siedendheiſsem Wasser gewaschen, im Vacuo über Schwefelsäure bei

100° C. getrocknet und analysirt. Er gab dabei: Wasser 15,43, Kohlensäure 2,99 und Nickeloxyd 81,58.

Das Nickeloxyd wurde noch einmal gelöst, auf gleiche Weise wie bisher behandelt, und die Lösung, die nur nicht so sehr verdünnt war, mit kohlensaurem Kali gefällt, u. s. w.; aber der Niederschlag wurde nur an der Luft getrocknet und in diesem Zustand analysirt. Dabei wurden erhalten: Wasser 28,05, Kohlensäure 3,17 und Nickeloxyd 68,78.

Man wird hieraus ersehen, dafs die Zusammensetzung des Niederschlags hauptsächlich von der Verdünnung der Flüssigkeit abhängt. Wenn der Kohlensäuregehalt nur 4 bis 5 Procent beträgt, kann man in dem getrockneten Niederschlag keine ungleichartigen Theile unterscheiden, steigt er aber bis 11 und 12 Procent, so sind diese für das blofse Auge sehr sichtbar. Man sollte vermuthen, dafs der Wassergehalt in demselben Maafse wüchse, als die Menge der Kohlensäure abnimmt; allein die Analysen bestätigen diese Vermuthung nicht, denn der Wassergehalt ist ungefähr derselbe, die Kohlensäure mag 2,99 oder 11,06 Procent vom Gewicht der Verbindung betragen. Die Menge des Wassers ist indefs schwer mit völliger Genauigkeit zu bestimmen, weil der Niederschlag hartnäckig hygroskopische Feuchtigkeit zurückhält. Bei den Versuchen, wo das Präparat im Vacuum getrocknet wurde, schüttete ich es fein gerieben in einen kleinen Kolben, setzte diesen in einen mit Sand gefüllten Tiegel, erhitzte ihn bis 100° C. und stellte nun das Ganze neben einem Gefäfse mit Schwefelsäure unter den Recipienten einer Luftpumpe, den ich alsdann möglichst schnell auspumpte. Obgleich der Tiegel eine solche Gröfse hatte, dafs er noch nach anderthalb Stunden warm war, so mufste dennoch diese Operation 6 bis 8 Mal wiederholt werden, ehe sich kein Gewichtsverlust mehr zeigte. Es ist möglich, dafs eine der Verbindungen, aus denen der Niederschlag besteht, bei dieser Behandlung sein chemisch gebundenes

Wasser verliert, während ein anderer es unverändert behält.

Kohlensaures Quecksilberoxydul.

Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wurde kalt mit doppelt-kohlensaurem Kali im Ueberschufs versetzt. Der Niederschlag wurde gewaschen, an offner Luft getrocknet, u. s. w. Bei der Analyse gab er Wasser 0,67, Kohlensäure 7,17 und Quecksilberoxydul 92,16. Ich fand indefs auch ein wenig Salpetersäure in ihm.

Die Mischung wurde daher in umgekehrter Ordnung vollzogen, nämlich eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali getröpfelt. Der Niederschlag war frei von Salpetersäure; nach dem Trocknen an offner Luft wurde er aber auf der Oberfläche schwärzlich und mittenin rothgelb. In diesem Zustand enthielt er: Wasser 0,52, Kohlensäure 2,89 und Oxydul 96,59.

Das Präparat wurde deshalb abermals nach der ersten Methode bereitet, der Niederschlag aber ein Paar Tage in der Flüssigkeit stehen gelassen, und diese während der Zeit oft umgerührt. Er wurde an der Luft getrocknet, und, sobald er trocken war, brachte ich 1,492 Grm. von demselben in einen Kolben. Die Analyse, bei der die Kohlensäure auf die vorhin genannte Art gemessen wurde, gab: Wasser 0,009, Kohlensäure 0,118 und Oxydul 1,365. Aus diesen 1,365 Grm. wurden durch eine mit der nöthigen Vorsicht bewerkstelligten Destillation 1,309 Grm. Quecksilber erhalten. Der Rechnung nach hätte man 1,313 Grm. erhalten müssen. Berechnet man dieses Resultat in Procenten, so erhält man: Wasser 0,62, Kohlensäure 7,89 und Oxydul 91,49.

Eine andere Portion des Salzes, auf dieselbe Weise bereitet, aber ein Paar Tage alt, während welcher Zeit es anfing sich in's Rothe zu ziehen und an der Oberflä-

che schwarz zu werden, gab: Wasser 0,72, Kohlensäure 7,54 und Oxydul 91,74.

Aus Allem diesem glaube ich schliefsen zu dürfen, dafs das kohlensaure Quecksilberoxydul allmälig in Metall und Oxyd zersetzt wird, unter Ausstofsung von Kohlensäure; man braucht nur die Zusammensetzung des kohlensauren Quecksilberoxyds zu betrachten, um einzusehen dafs das Letztere eine Folge vom Ersteren ist.

Das Präparat wurde daher auf's Neue auf dieselbe Weise wie zuvor bereitet, so schnell wie möglich ausgewaschen, und sogleich, neben einem offnen Gefäfse mit Schwefelsäure, unter die Luftpumpe gebracht. Nachdem es ohne alle äufsere Wärme völlig getrocknet war, wurde es eilig in einen kleinen Kolben gebracht und analysirt. Nun gab er, abgesehen von einem geringen Wassergehalt, der oft sehr schwer ganz zu entfernen ist, Kohlensäure 9,21 und Quecksilberoxydul 90,79, was nahe übereinstimmt mit der Formel $\dot{\text{H}}\text{g}\ddot{\text{C}}$.

Was ich in dem Vorhergehenden Oxydul genannt habe, ist, wie Jeder finden kann, ein Gemenge von Oxyd und Metall; auf das Resultat der Analyse hat aber diese Zerfällung keinen Einflufs.

Kohlensaures Quecksilberoxyd.

Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wurde kalt mit doppelt-kohlensaurem Kali in Ueberschufs gefällt, und der Niederschlag, nachdem er mit kaltem Wasser gewaschen worden, bei gewöhnlicher Wärme der Luft getrocknet. Er enthielt Wasser 0,40, Kohlensäure 4,78 und Oxyd 94,82. Da ich hiebei fand, dafs die Kohlensäure bei einer bedeutend niederen Temperatur entwich, als die, bei der das Quecksilberoxyd reducirt wird, so stellte ich die Analyse auf gewöhnliche Weise mittelst Wägung an; sie gab Wasser 0,33, Kohlensäure 4,75, Oxyd 94,92. Geschieht die Fällung auf die Weise, dafs man die Lösung des salpetersauren Queck-

silberoxyds in die des doppelt-kohlensauren Kali's tröpfelt, so erhält man ganz dieselbe Verbindung, nämlich $\dot{H}g^4 \ddot{C}$. Vermischt man eine kochende Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit doppelt-kohlensaurem Kali, und setzt man das Kochen eine Weile nach der Fällung fort, so enthält der Niederschlag kaum ein Procent Kohlensäure. Der Kohlensäuregehalt dieses Niederschlags ist verschieden, je nach den Umständen der Bereitung, vor Allem nach der Dauer des Kochens.

Kohlensaures Silberoxyd.

Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wurde mit reinem salzsäurefreien doppelt-kohlensauren Kali gefällt, der Niederschlag gewaschen und an einem dunklen Ort getrocknet. Bei Analyse gab derselbe Wasser 0,08, Kohlensäure 15,90 und Silberoxyd 84,02 Procent, entsprechend der Formel $\dot{A}g\ddot{C}$. Bei dieser Analyse wurde das Silber als Metall erhalten, und daraus die Menge des Oxyds berechnet. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man die Fällung siedendheiſs bewirkt, oder die Lösung des salpetersauren Silberoxyds in die des doppelt-kohlensauren Kali's eintröpfelt.

VI. *Ueber die Wirkung des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff; von Hrn. Morin.*

(*Annal. de chim. et de phys. T. XLIII. p.* 225.)

Der Doppelt-Kohlenwasserstoff kann frei oder gebunden erhalten werden. Frei kann er im gasigen, flüssigen und starren Zustande erscheinen. Seine Verbindungen mit andern Körpern sind sehr verschiedenartig. Mit Wasser vereinigt, bildet er zwei Verbindungen, die durch die Arbeiten von Saussure zu den bestgekannten gehören.

Die eine derselben entsteht aus der Vereinigung von 1 Vol. (oder 2 Atomen) Kohlenwasserstoff und 1 Vol. (oder 1 Atom) Wasserdampf, und ist unter dem Namen *Alkohol* bekannt.

Die andere besteht aus 2 Vol. (oder 4 Atomen) Kohlenwasserstoff und 1 Vol. (oder 1 Atom) Wasserdampf; man nennt sie *Aether*.

Den Aether kann man als ein *Proto-*, und den Alkohol als ein *Deuto*-Hydrat vom Doppelt-Kohlenwasserstoff ansehen.

Bei Untersuchung der Eigenschaften des Doppelt-Kohlenwasserstoff- oder ölbildenden Gases haben die holländischen Chemiker bemerkt, dafs aus der Einwirkung des Chlors auf dieses Gas eine besondere ölige Substanz entsteht. Seitdem haben die HH. Robiquet und Colin neue Versuche über diese Substanz angestellt, und dabei gefunden, dafs dieselbe sich in reichlicher Menge und unter gänzlichem Verschwinden beider Gase bildet, wenn man gleiche Volumina von ihnen mit einander vermischt. Sie schlossen daraus, die ölige Materie sey eine Verbindung von gleichen Maafsen Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Allein ihre Analyse dieser Substanz stimmte nicht mit einer solchen Zusammensetzung überein. Da sie selbst indefs auf diesen Theil ihrer Arbeit keine grofse Wichtigkeit legten, so wurde die untersuchte Substanz von jetzt an mit dem Namen *Chlorkohlenwasserstoff* belegt.

Das Wasser ändert durch seine Verbindung mit andern Körpern die Eigenschaften derselben wenig ab, wie man diefs an der Mehrzahl der Hydrate sieht. Diese Analogie war es ohne Zweifel, welche Berthollet bewog, den Chlorkohlenwasserstoff für einerlei zu halten mit dem ölig aussehenden Körper, welchen man beim Hineinleiten eines Stroms von Chlor in Alkohol oder Aether bekommt. Diese Meinung war durch keine Er-

fahrung unterstützt, und wurde auch von den HH. Colin und Robiquet bestritten.

Den spätern Untersuchungen des Hrn. Despretz zufolge, sollen die öligen Flüssigkeiten, welche aus der Einwirkung von Chlor auf Alkohol und auf Aether entstehen, von einander verschieden seyn. Die aus dem Alkohol hervorgehende, soll aus der Verbindung von einem Volum Chlor mit zwei Vol. Doppelt-Kohlenwasserstoff entspringen.

Ueberrascht von diesen Meinungsverschiedenheiten habe ich, zur Erlangung genauerer Kenntnisse über die Verbindungen des Chlors mit dem gasigen und wasserhaltigen Doppelt-Kohlenwasserstoff, einige Versuche angestellt, deren Hauptergebnisse ich hier mittheilen werde.

Wirkung des Chlors auf den gasigen Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Der Beschreibung des Verfahrens, durch welches man den Chlorkohlenwasserstoff erhält, habe ich nichts hinzuzufügen; es ist vollkommen.

Die Analyse bewerkstelligte ich auf dieselbe Weise, welche die HH. Robiquet und Colin befolgten. Der Apparat bestand aus einer Porcellanröhre, einem kleinen Kolben mit Chlorkohlenwasserstoff an deren einem Ende, und einer in ein Quecksilberbad hinabreichendes Entwicklungsrohr an dem andern Ende. Nachdem ich die Röhre bis zum schwachen Rothglühen erhitzt hatte, verdampfte ich den Chlorkohlenwasserstoff langsam und fing die Gase auf. Ein wenig Kohle setzte sich dabei in der Röhre ab.

Aus 3,7 Grm. der öligen Substanz bekam ich 1,925 Litres eines Gases, bestehend sehr nahe aus:

2 Vol. Chlorwasserstoffsäure-Gas

1 Vol. eines besonderen Kohlenwasserstoffgases.

Die Zusammensetzung des letzteren Gases blieb sich im ganzen Laufe der Operation bis nahe gegen das Ende gleich. Zu Anfange des Versuchs enthielt nämlich 1 Volumen:

2 Vol. Wasserstoffgas
0,6 Vol. Kohlendampf.

Und als die letzten Theile des Chlorkohlenwasserstoffs verdampft wurden, fanden sich in einem Volumen des genanten Gases sehr nahe:

2 Vol. Wasserstoff
0,5 Vol. Kohlendampf *).

Diese Veränderung stimmt mit der wohlbekannten Eigenschaft des gasigen Doppelt-Kohlenwasserstoffs, destomehr Kohle abzugeben, je länger und stärker er erhitzt wird.

*) Die Resultate der Analyse des bei dieser Operation erhaltenen Kohlenwasserstoffgases waren:

Gas, beim ersten Theil der Operation erhalten	= 20	Vol.
Sauerstoffgas	=107	-
Rückstand nach der Verbrennung im Eudiometer	= 87	-
Rückstand nach der Behandlung mit Aetzkali .	= 75	-

daraus folgt:

Sauerstoff, verbraucht, im Ganzen: =32 Vol.; nämlich:
zur Bildung v. Kohlensäure =12 Vol. =12 Vol. Kohlendampf
zur Bildung von Wasser =20 Vol. =40 Vol. Wasserstoffgas

20 Vol. des analysirten Gases = { 40 Vol. Wasserstoffgas; 12 Vol. Kohlendampf

also:

1 Vol. desselben = { 2 Vol. Wasserstoffgas; 0,6 Vol. Kohlendampf.

Zweiter Versuch.

Gas am Ende der Operation	=24	Vol.
Sauerstoff	=70	-
Rücktatnd nach der Verbrennung	=44	-
Rückstand nach der Behandlung mit Aetzkali .	=32	-

daraus folgt:

Sauerstoff, verbraucht im Ganzen =38 Vol.; nämlich:
zur Bild. v. Kohlensäure = 12 Vol. =12 Vol. Kohlendampf
zur Bildung v. Wasser = 26 Vol. =52 Vol. Wasserstoffgas

24 Vol. des analysirten Gases = { 52 Vol. Wasserstoffgas; 12 Vol. Kohlendampf

Also 1 Vol. desselben = { 2,16 Vol. Wasserstoffgas; 0,50 Vol. Kohlendampf.

wird. Und man begreift demnach, dafs die Zusammensetzung dieses Gases je nach dem Hitzgrad, dem es ausgesetzt war, verschieden seyn mufs.

Vergleichen wir diese Resultate mit der über dem Chlorkohlenwasserstoff angenommenen Hypòthese.

Nach dieser Hypothese würden 3,7 Grm. Chlorkohlenwasserstoff an Chlorwasserstoffsäure ein Viertel mehr, und an Kohlenwasserstoff, angenommen, ein Volumen desselben enthalte 2 Volumen Wasserstoffgas, ein Drittel weniger geliefert haben, als man an diesen Gasen in der obigen Analyse erhielt *).

Wie man sieht, lassen sich die Resultate, welche ich erhielt, nicht mit der bisher angenommenen Hypothese vereinbaren, dafs das vom Doppelt-Kohlenwasserstoff absorbirte Volumen Chlor sich gänzlich im Chlorkohlenwasserstoff befinde. Vielmehr ist eine beträchtliche Menge des Chlors bei der Verbindung verschwunden.

Wenn man die Verbindung des Chlors mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoff über Wasser bewerkstelligt, so wird dieses sogleich stark sauer, wenn man auch vorher den Kohlenwasserstoff mit einer Lösung von Aetzkali gewaschen, und das Chlor durch eine Säule Chlorcalcium geleitet hat, um beide von den etwa in ihnen enthaltenen Säuren zu befreien.

*) Zufolge der angenommenen Hypothese sind:

3,7 Grm. Chlorkohlenwasserstoff { 2,605 Grm. od. 0,83 Litr. Chlor; 1,095 Grm. od. 0,83 Litr. Kohlenwasserst.

aber 0,83 Litr. Chlor = 1,660 Litr. Chlorwasserstoffsäure.

Andererseits:

1,095 Grm. od. 0,83 Litr. Doppelt-Kohlenwasserstoff = 0,056 Grm. Wasserstoff

0,83 Litr. Chlor erfordern, um Chlorwasserstoffsäure zu werden = 0,028 Grm. Wasserstoff

Rest = 0,028

und 0,028 Grm. Wasserstoffgas $= \frac{0{,}83 \text{ Litr.}}{2} = 0{,}415$ Litres Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Dieses saure Wasser, mit doppelt-kohlensaurem Kali gesättigt, giebt, nach Verdampfung zur Trockne und Glühung des Rückstandes, eine Quantität Chlorkalium, dessen Chlor die Hälfte von dem bei der Operation absorbirten ist *).

Nachdem diese Wirkungsweise des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff einmal bekannt ist, hat es keine Schwierigkeit, den Vorgang einzusehen. Denn, gesetzt, man habe vier Volumina oder Atome von jedem Gase, so wird von den 4 Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff, welche aus 4 Atomen Kohlendampf und 8 Atomen Wasserstoff bestehen, ein Atom seine Bestandtheile an das Chlor abtreten.

*) Das Doppelt-Kohlenwasserstoffgas führt oft, bei etwas rascher Entwicklung, schweflige Säure mit durch die Kalilauge; sonst aber erhält man es immer ganz geruchlos.

Folgendes sind die Einzelheiten eines unter den ungünstigsten Umständen angestellten Versuchs:

22,6 Grm. öliger Substanz erhalten = 12,7 Grm. Chlor

Die saure Flüssigkeit, mit doppelt-kohlensaur. Kali gesättigt, eingetrocknet und geglüht, lieferte eine Masse = 102,8 Grm.

Aus der Lösung dieser Substanz erhielt ich mit Chlorbarium:

16 Grm. kohlensauren Baryt = 11,233 Grm. geschmolznen kohlensauren Kali's

47,2 Grm. schwefelsauren Baryt = 35,32 Grm. schwefelsauren Kali's

Der schwefelsaure Baryt entstand aus der schwefligen Säure, die auf Kosten des Wassers durch das Chlor in Schwefelsäure verwandelt worden war.

Das correspondirende Chlorkalium = 29,8 Grm.

Im Ganzen abzuziehen — 76,35

Rest — 26,45

26,45 Grm. Chlorkalium = 12,6 Grm. Chlor.

2 Atome Wasserstoff verbinden sich nämlich mit 2 At. Chlor zu 2 Atomen Chlorwasserstoffsäure;

1 Atom Kohlendampf und 2 Atomen Chlor erzeugen 1 Atom Kohlenchlorür.

Die rückständigen 3 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoff verbinden sich mit diesem Kohlenchlorür (*protochlorure de carbone*) zu der öligen Substanz.

Das Atomengewicht dieser Substanz entspringt demnach aus der Addition von:

3 Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff
1 Atom Kohlenchlorür

und beträgt demnach: 785,8368.

Zugleich bilden sich 2 Atome Chlorwasserstoffsäure, oder dem Gewichte nach: 455,1296.

Das Gewicht dieser beiden Körper entspricht dem von 4 At. Chlor und 4 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Die Gewichtsmengen, welche ich erhielt, entsprechen diesen Zahlen vollkommen *).

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung der öligen Substanz mit den Resultaten der Analyse. Wir haben gesehen, dafs Chlorwasserstoffsäure, ein Kohlenwasserstoffgas und Kohle gebildet werden.

3 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoff entspringen aus der Verbindung von

3 At. Kohlenstoff, und
6 At. Wasserstoff.

*) 4 Atome Chlor $= 221,325 \times 4 = 885,3000$
4 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoff $= 88,9166 \times 4 = 355,6664$
1240,9664

Sie gaben:
1 At. öliger Substanz entstehend aus:
3 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff 266,7498
1 At. Kohlenchlorür = {1 At. Kohle 76,437; 2 At. Chlor 442,650} = 519,087
} = 785,8368
2 Atome Chlorwasserstoffsäure = 455,1296
1240,9664

1 Atom Kohlenchlorür besteht aus:

1 At. Kohle
2 At. Chlor.

Das Chlor zersetzt 1 Atom Doppelt-Kohlenwasserstoff, bemächtigt sich 2 At. Wasserstoffs und bildet mit ihnen 2 At. Chlorwasserstoffsäure. Jedes dieser Gase giebt 1 At. Kohlenstoff ab.

2 Atome Kohle setzen sich demnach in der Röhre ab; die rückständigen

2 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoff werden frei.

Diefs ist das erste Resultat der Zersetzung der öligen Substanz *).

Der Doppelt-Kohlenwasserstoff giebt seinerseits in der Hitze Mengen von Kohle ab, die nach dem Grade der Temperatur verschieden sind, während der Wasserstoff vermöge derselben Ursache den Verdichtungszustand, welchen er im Doppelt-Kohlenwasserstoff besafs, entweder behalten oder verlieren mufs.

In allen Fällen mufs das Gas, welches man bekommt, eine Menge Wasserstoff enthalten, die 2 Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff entspricht.

Nach diesen Datis sind die Volumina:

für	2 Atome Chlorwasserstoffsäure	4 Vol.
-	2 Atome Doppelt-Kohlenwasserstoff	2 Vol. **).

*) 1 Atom öliger Substanz =785,8368

Aus seiner Zersetzung entsteht:

2 At. starre Kohle, nämlich:		
1 At. aus dem Kohlenchlorür	76,437	=152,874
1 At. aus dem von 2 At. Chlor zersetztem 1 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff	76,437	
2 At. Chlorwasserstoffsäure-Gas		455,1296
2 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff		177,8332
		785,8368

**) 1 Atom öliger Substanz erzeugt bei der Zersetzung:

$\frac{455,1296 \text{ Gew. v. 2 At. Chlorwasserstoffsäure}}{1,6205 \text{ Grm. Gew. eines Litr. v. diesem Gase}}$ =279 Vol. d. h. =2

Bei dem erwähnten Versuch besafs der Wasserstoff des erhaltenen Gases dieselbe Verdichtung wie im ölbildenden Gase; 2 Vol. desselben repräsentirten demnach 2 Vol. dieses letzteren Gases.

Der Rechnung nach mufsten nun 3,7 Grm. öliger Substanz bei der Analyse geben:

	Berechnet.	Erhalten.	Unterschied.
Chlorwasserstoffsäure-Gas	1,321 Ltr.	1,255 Ltr.	0,066 Ltr.
Kohlenwasserstoff-Gas	0,660 -	0,670 -	0,010 -

Diese Unterschiede, welche bei der Chlorwasserstoffsäure auf 5 Procent und beim Doppelt-Kohlenwasserstoff auf 1½ Procent steigen, liegen innerhalb der Gränzen von Genauigkeit, die ein Versuch dieser Gattung zuläfst.

Es ist zu bemerken, dafs, in der Analyse der HH. Robiquet und Colin, die Volumina der beiden erhaltenen Gase ebenfalls in dem nämlichen Verhältnisse standen, und dafs in der Annahme, das von ihnen aufgefangene Kohlenwasserstoffgas habe dieselben Proportionen Wasserstoff und Kohle wie hier enthalten, die bei seiner Zerlegung angewandte Menge Sauerstoffgas zu klein zu seiner vollständigen Verbrennung seyn würde.

Es scheint demnach erwiesen, dafs der Chlorkohlenwasserstoff nicht besteht aus:

1 Atom Chlor und
1 Atom Doppelt-Kohlenwasserstoff,

sondern aus:

1 Atom Kohlenchlorür und
3 Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff

Wirkung des Chlors auf den Alkohol.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, bestand aus einem Kolben zur Entwicklung von Chlor und aus vier

177,8332 Gew. v. 2 At. Dopp. Kohlenwasserst. = 139,5 Vol. d.h. = 1
1,2752 Grm. Gew. eines Litr. v. diesem Gase.

Flaschen (*Eprouvettes*), von denen die erste Chlorcalcium, die zweite Alkohol, die dritte Wasser, und die vierte eine Lösung von Chlorkalk enthielt. Das Wasser war bestimmt, die erzeugte Salzsäure zu absorbiren; die Lösung von Chlorkalk hatte den Zweck, die etwa entweichende Kohlensäure zu sättigen.

Wird ein Strom Chlor sehr langsam durch reinen Alkohol geleitet, so verschwindet diefs Gas anfangs gänzlich, und es setzt sich am Boden des Gefäfses eine ölig aussehende grünliche Flüssigkeit ab. Nach und nach vermindert sich die Absorption des Chlors, doch hört sie erst nach mehreren Tagen gänzlich auf, wann die Blasen, beim Hindurchgehen durch die Flüssigkeit an Volumen zunehmen.

Zu diesem Zeitpunkte nehmen die Flasche, in welcher die Reaction stattfindet, zwei Flüssigkeiten ein. Das untere Drittel etwa besteht aus einer öligen Substanz, während eine rauchende sehr saure Flüssigkeit im oberen Theile befindlich ist. Beide können durch einen kleinen Ueberschufs von Chlor grün gefärbt seyn.

Die Gewichtszunahme der Flaschen, worin der Alkohol und das Wasser enthalten ist, zeigt die Menge des absorbirten Chlors an.

Durch Sättigung der sauren Flüssigkeiten mit doppeltkohlensaurem Kali, erhält man Chlorkalium, das, nach dem Eintrocknen und Schmelzen, die Menge der erzeugten Chlorwasserstoffsäure abgiebt.

Wenn man die beiden Flüssigkeiten, welche aus der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entstehen, von einander trennt, und die leichtere mit Wasser vermischt, so schlägt sich eine ölige Substanz nieder, die ganz der schwereren Flüssigkeit ähnlich ist. Ein Theil derselben bleibt jedoch im Wasser gelöst; er ist gröfser oder geringer, je nach der Menge der Chlorwasserstoffsäure, die ihm als Lösemittel diente. Um ihn annähernd zu bestimmen, wog ich die beiden Flüssigkeiten in der Flasche; durch Wasser sonderte ich von der oberen eine gewisse

Menge der öligen Substanz ab, und durch doppelt-kohlensaures Kali sättigte ich die Säure. Ihr Gewicht und das des Wassers, mit dem sie gemischt war, wurde durch die Menge des erhaltenen Chlorkaliums angezeigt.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs die ölige Substanz sich nicht in merklicher Menge im blofsen Wasser löse, machte ich ein Gemenge aus dieser Substanz, gasiger Chlorwasserstoffsäure und Wasser in denselben Verhältnissen, wie sie in der Flasche vorhanden waren. Bei Zusatz von Wasser löste sich von der öligen Substanz eine Gewichtsmenge auf, welche bis auf ein Geringes hinreichte, eine gleiche Menge wie die, welche der Kohlenwasserstoff des Alkohols erzeugte, zu ergänzen.

Die während der Operation in der letzten Flasche aufgefangene Kohlensäure betrug zu wenig, um in Betracht gezogen zu werden, und rührte wahrscheinlich vom Mangan her.

Auf diese Weise erkannte man:

Dafs das Chlor, welches im Ganzen mit dem Alkohol verbunden wird, seinem Volumen nach dem in dieser Flüssigkeit enthaltenen Doppelt-Kohlenwasserstoff gleich ist.

Dafs die Hälfte des Chlors dabei in Chlorwasserstoffsäure übergeht.

Dafs die andere Hälfte eine ölige Substanz bildet von gleichem specifischen Gewichte wie der Chlorkohlenwasserstoff *).

*) Hier das Einzelne eines Versuchs:
50 Grm Alkohol von 0,792 Dichte und 20° C. =30,56 Grm. Doppelt-Kohlenwasserstoff.

	Berechnet.	Erhalten.	Unterschied.
30,56 Grm. Doppelt-Kohlenwasserstoff=Chlor . . .	76	79	3 bis 4½ Proc.
Chlor, das Chlorwasserstoff bildete	38	41,37	3,37 - 7 -
Oelige Substanz v. 38 Grm. Chlor erzeugt . . .	67,3	64	3,3 - 4½ -

Diese Resultate beweisen demnach:

1) Dafs das Chlor auf den Alkohol eine ähnliche Wirkung ausübt, wie auf den gasigen Doppelt-Kohlenwasserstoff.

2) Dafs die aus dem Alkohol erhaltene ölige Substanz eine gleiche Zusammensetzung hat wie der Chlorkohlenwasserstoff.

3) Dafs das Wasser des Alkohols bei dieser Wirkung ganz aufser Spiel bleibt.

Diese Resultate erlangt man allemal, wenn man bei einer wenig vom Eispunkt entfernten Temperatur arbeitet, den Strom von Chlor mäfsigt, und für eine vollständige Sättigung sorgt. Lange ehe dieser Punkt erreicht ist, scheint die Operation beendigt, weil das Gas den ganzen Apparat durchstreicht. Ich bekam deshalb bei meinen ersten Versuchenr eine ölige Substanz, welche an Menge und Dichte variirte. Ich wurde dadurch veranlafst, die Umstände der Sättigung näher zu erforschen, und erhielt von da ab beständige Resultate.

Die Bestimmung der öligen Substanz geschah folgendermafsen:

47,77 Grm. wurden geradezu oder durch Vermischung der sauren Flüssigkeit mit Wasser erhalten.

16,33 Grm. wurden im Wasser mittelst der sauren Flüssigkeit gelöst, weil 50,4 Grm. Säure von 1,16 Dichte, als die in der Flasche zurückgebliebene, die Lösung von 16,33 Grm. der Substanz in Wasser bewirkten.

Der Ueberschufs der Chlorwasserstoffsäure erklärt sich, wie man weiterhin sehen wird, aus der Wirkung der Wärme auf die in den wäfsrigen Flüssigkeiten zurückgebliebenen öligen Substanz.

2,15 Grm. öliger Substanz, auf gleiche Weise wie der Chlorkohlenwasserstoff analysirt, lieferten:

785 Cubikcentim. Kohlenwasserstoffgas, enthaltend ein gleiches Vol. Wasserstoffg. = 393 C. C. Doppelt-Kohlenwasserstoff	= 0,5 Grm.
368 C. C. Chlorwasserstoffsäure-Gas	= 0,596 -
Chlorwasserstoffsäure, condensirt zwischen 597 Decigrm	= 0,677 -
2 At. Kohle, entsprechend (berechnet)	0,427 -
	2,200.

Man begreift, daſs die noch mit Alkohol vereinigte ölige Substanz Hrn. Despretz bei seinen Analysen eine gröſsere Menge Doppelt-Kohlenwasserstoff-Gas liefern muſste, wie in dem Producte aus der vollständigen Zersetzung des Alkohols durch Chlor vorhanden ist *).

Wirkung des Chlors auf den Aether.

Da der Aether, wie der Alkohol, obgleich in anderen Verhältnissen, aus Wasser und Doppelt-Kohlenwasserstoff besteht, so lieſs sich vermuthen, daſs das Chlor auf ihn eine gleiche Wirkung haben werde wie auf den Alkohol.

Auch hier wurde der früher gebrauchte Apparat angewandt. Da man sorgfältig darauf sah, den Aether in der Temperatur 0° zu erhalten, den Strom des Chlors zu mäſsigen, und die Operation bis zur vollständigen Sättigung fortzusetzen, so ging alle erzeugte Chlorwasserstoffsäure in die das Wasser enthaltende Flasche über. In der, worin sich der Aether befand, blieb eine mit Chlor geschwängerte und dadurch grünlich gefärbte Flüssigkeit von gleicher Dichtigkeit mit dem Chlorkohlenwasserstoff. Die Trennung der Säure und der öligen Substanz war demnach vollständig bewirkt. Die Gewichtszunahme der Flaschen mit Aether und mit Wasser gab die Menge des absorbirten Chlors. Sie war, dem Volumen nach, dem im Aether enthaltenen Doppelt-Kohlenwasserstoff gleich. Die erzeugte Chlorwasserstoffsäure entsprach der Hälfte dieser Menge.

Die Menge der öligen Substanz war der des Chlor-

*) Herr Pfaff hat in einer seitdem erschienenen Abhandlung (Schweigg. Jahrbuch, Bd. 13. S. 204.) die ölige Substanz, welche aus der Wirkung des Chlors auf den Alkohol entsteht, untersucht. Aus der Menge des angewandten Chlors und dem specifischen Gewichte von 1,084, welches er dieser Substanz beilegt, ist indeſs ersichtlich, daſs er eine unvollständige nicht vollendete Zersetzung des Alkohol erhalten hat. *P.*

kohlenwasserstoffs gleich, welche der Doppelt-Kohlenwasserstoff des Aethers erzeugen könnte.

Die Menge der aufgefangenen Kohlensäure war nur unbedeutend.

Das Wasser des Aethers bleibt bei der Wirkung des Chlors unthätig.

Die Wirkung des Chlors auf den Kohlenwasserstoff bleibt also einerlei, dieser mag nun als Gas, als Alkohol oder als Aether vorhanden seyn *).

So wie indefs diese Wirkung auf den Aether bei Befolgung der angezeigten Vorsichtsmafsregeln leicht zu erkennen ist, da sich die gebildete Säure wegen der geringen Wassermenge, die im Aether enthalten ist, leicht von der übrigen Substanz absondert; so entstehen bei Vernachlässigung auch nur einer Vorsichtsmafsregel ungemein verschiedenartige Producte.

Ist die Sättigung unvollständig: so variirt die ölige Substanz in Dichtigkeit und Menge. Geht der Strom des Chlors zu rasch: so wird ein Theil des Aethers in die Flasche mit Wasser übergeführt, oder das Chlor wirkt nur unvollständig. Steigt die Temperatur: so reagirt die Chlorwasserstoffsäure, welche aus einem Theil des Aethers gebildet worden ist, auf die Bestandtheile des anderen und bildet leichten Salzäther, wie es mir bei einem meiner Versuche geschah.

Alle diese Umstände erklären die Verschiedenheit zwischen Hrn. Despretz's und meinen Resultaten.

Eigenschaften der öligen Substanz.

Obgleich es erwiesen scheint, dafs die ölige Substanz, welche in diesen drei Reihen von Versuchen erhalten wurde, aus der Vereinigung von einem Atome Koh-

*) 40 Grm. Aether v. 0,712 Dichte, bei 24° C. =32 Grm. Doppelt-Kohlenwasserstoff

32 Grm. Doppelt-Kohlenwasserstoff	=80	Grm. Chlor
40 Grm. Chlor	=70,84	Grm. ölig. Substanz
Ich erhielt	=73,3	Grm.
Unterschied	= 2,46	Grm. oder 3 Proc.

lenchlorür und drei Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff hervorgeht, so bietet sie doch einige Verschiedenheiten dar, welche veranlaſst haben, die von Berthollet über ihre Einerleiheit ausgesprochene Meinung zurückzuweisen.

Die aus dem gasigen Doppelt-Kohlenwasserstoff entstandene Substanz behält unter Wasser ihre gelbliche Farbe, hat einen süſsen durchdringenden Geschmack und einen sehr angenehmen Geruch.

Die mit den Hydraten des Doppelt-Kohlenwasserstoff erhaltenen Substanzen sind fast nicht von einander verschieden, aber ihr Geschmack ist schärfer als der der vorhergehenden und ähnelt sehr dem der Pfeffermünze. Ihr Geruch ist auch durchdringender. Unter Wasser werden sie nach einiger Zeit ganz farblos. Die mit Aether erhaltene wird schwarz, indem sie an das Wasser, mit dem sie in Berührung ist, Chlorwasserstoffsäure abgiebt. An der Luft stoſsen sie nach einigen Stunden Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus und färben sich schwach. Dieſs findet im höheren Grade als beim Chlorkohlenwasserstoffe statt *).

Wenn man Doppelt-Kohlenwasserstoff-Gas durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol bereitet, so behält dasselbe, auch wenn es durch eine Aetzlauge gegangen ist, einen aromatischen sehr angenehmen Geruch, welcher viele Aehnlichkeit mit dem des Chlorkohlenwasserstoffs besitzt. Der, von Hrn. Sérullas so wohl unter-

*) Die Cyanwasserstoffsäure zeigt ähnliche Verschiedenheiten, obgleich sie dabei ihre hauptsächlichsten chemischen und physikalischen Eigenschaften behält. So weiſs jedermann, daſs die nach dem Verfahren von Scheele oder von Gay-Lussac und Vauquelin bereitete Säure sich mit sehr groſser Leichtigkeit zersetzt. Weniger bekannt ist es indeſs, daſs die (nach dem zuerst von Westrumb angegebenen Verfahren) aus Berlinerblau oder Kaliumeisencyanür bereitete Säure mehrere Jahre hindurch ihre Klarheit, ihren Geruch und die Fähigkeit, blausaure Salze zu bilden, behält, wenn sie auch bis zu einer Dichte von 0,945 mit Wasser verdünnt ist. (Man vergleiche diese Annal. Bd. 92. S. 368. *P.*)

suchte, neutrale schwefelsaure Doppelt-Kohlenwasserstoff besitzt auch einen ähnlichen Geruch, obgleich in höherem Grade, und einen süfsen Geschmack. Diefs läfst mich glauben, wiewohl ich es durch keinen positiven Versuch unterstützen kann, dafs der Kohlenwasserstoff eine geringe Menge vom neutralem schwefelsauren Kohwasserstoff oder schwerem Weinöl durch die Aetzkalilauge mit hinwegführt, und dafs dadurch der Chlorkohlenwasserstoff den Geruch erhält, durch den er sich von den beiden andern öligen Substanzen unterscheidet.

Indefs, wenn auch diese Körper in dieser Beziehung einige Verschiedenheiten zeigen, so besitzen sie doch andere sehr wichtige Eigenschaften gemeinschaftlich, nämlich:

Ein specifisches Gewicht von 1,22 bis 1,24.

Grofse Löslichkeit im Aether und Alkohol.

Fast gänzliche Unlöslichkeit in reinem Wasser.

Löslichkeit dagegen in dieser Flüssigkeit, wenn man Chlorwasserstoffsäure zu Hülfe nimmt, die auch nach der Sättigung der Säure nicht aufgehoben wird.

Die wäfsrige Lösung dieser Substanzen, welche man auf diese Weise, nach dem Sättigen der Säure, jedoch ohne den sättigenden Körper in Ueberschufs hinzuzufügen, erhält, besitzt die Eigenschaft, beim Sieden dunkler zu werden und Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, gemengt mit Dämpfen der öligen Substanz, zu entwickeln. Diese Zersetzung ist der erste Schritt zu der, welche eintritt, wenn man die Dämpfe dieser Substanzen durch ein glühendes Porcellanrohr leitet.

Alle drei geben bei der Verbrennung eine grünliche Flamme und reichliche Dämpfe von Salzsäure.

Schlufsfolge.

Aus den in dieser Abhandlung aus einander gesetzten Thatsachen geht hervor:

1) Dafs der unter dem Namen *Chlorkohlenwasserstoff* bekannte Körper nicht, wie man bisher angenom-

nen hat, aus gleichen Proportionen Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoff besteht, sondern aus einem Atom Kohlenchlorür (*protochlorure de carbone*) und drei Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff.

2) Dafs man durch Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Aether ölige Substanzen bekommt, die gleiche Zusammensetzung mit dem Chlorkohlenwasserstoff besitzen.

3) Dafs das Wasser der Hydrate des Doppelt-Kohlenwasserstoffs nichts mit der Wirkung des Chlors zu schaffen hat.

VII. *Ueber Aetherbildung durch Contakt-Elektricität; von F. Lüdersdorff* *).

Bei der eben jetzt schwebenden Frage über die Bildung des Aethers erlaube ich mir einige Versuche mitzutheilen, welche ich zur Aufklärung desselben Gegenstandes bereits im Jahre 1822 unternahm, und deren Resultate nicht eben geeignet sind, die jetzt herrschend gewordenen Theorien zu unterstützen. Ich wurde damals abgehalten die Versuche zu Ende zu führen, und bin auch jetzt noch verhindert dieselben von Neuem aufzunehmen; sie sind daher noch unvollständig, jedoch durch das dabei angewandte Agens sowohl, wie durch ihre Resultate

*) Wiewohl ich bekennen mufs, in vielen Stücken nicht gleicher Meinung mit dem Hrn. Verfasser seyn zu können, so sind doch die in dieser Abhandlung aufgestellten Erscheinungen zum grofsen Theil von der Art, dafs sich nur durch Versuche über ihre Richtigkeit entscheiden läfst. Bei dem Interesse des Gegenstandes, das noch erst durch den vorhergehenden Aufsatz erneut worden ist, dürfte sicher manche Idee durch die beschriebenen Versuche angeregt werden, und auch schon deshalb die Bekanntmachung derselben jedenfalls nicht ohne Nutzen für den Chemiker seyn. *P.*

nicht ohne Interesse, und vielleicht im Stande jetzt schon Beiträge zu einer künftigen allgemein gültigeren Aethertheorie zu liefern.

Da die Art und Weise der Zersetzung und Umwandlung des Alkohols in Aether damals keineswegs im Reinen war, wie sie es auch jetzt, selbst durch die interessanten Versuche der HH. Dumas und Boullay, Hennel und Sérullas, noch nicht ist, so glaubte ich der Sache näher zu kommen, wenn ich mich eines anderen Agens als der Säuren zur Zersetzung des Alkohols bediente. Demnach wandte ich mich an die Thätigkeiten der galvanischen Elektricität.

Sogenannter absoluter Alkohol von 0,789 spec. Gew. wurde durch eine Säule von 80 Elektromotoren, zu 6 Quadratzoll Gegenfläche, und einer Lösung von salzsauren Ammoniak als feuchter Leiter, oder Entbinder der Elektricitäten, nicht zerlegt, ungeachtet die Poldrähte der Berührung nahe waren. Nur ein Apparat von 80 Elektromotoren, zu 16 Quadratzoll Gegenfläche, war im Stande, unter sonst gleichen Umständen, denselben aufzuschliefsen. Die Zersetzung geschah in einer zum Auffangen des Gases bequem zugerichteten Glasröhre; die Poldrähte waren aus Platin, der eine im unteren Ende der Röhre eingeschmolzen, der andere durch das obere Ende eingeführt; sie waren zugespitzt und bis auf 0,1 Linie einander genähert. Das Auffangen des Gases geschah über Quecksilber. Die Battarde wirkte energisch, was sich durch eine anfänglich lebhafte Gasentbindung zu erkennen gab. Die Gasbläschen entwickelten sich in zitternder Bewegung, und wurden, mit bewaffnetem Auge betrachtet, zwischen den Polen attractiv und repulsiv bewegt, sich aufserdem in einer Spirale von der Rechten zur Linken drehend. Während der ersten Minuten nach dem Schliefsen der Kette war die Gasentbindung von einer funkenartigen Lichterscheinung begleitet, welche vom +Pol zum —Pol, der das Gas anscheinend allein ent-

wickelte, hinüber ging. Das Funkengeben liefs indefs bald nach, und eben so wurde die Gasentwicklung von Minute zu Minute schwächer, bis sie nach Verlauf von drei Stunden gänzlich aufhörte. Der Alkohol schien unverändert, wenigstens befand sich der veränderte Antheil in zu grofser Vertheilung, als dafs er hätte erkannt werden können. Das gesammelte Gas war permanent bei 0° R., es war also nicht verflüchtigter Alkohol, und folglich jener nicht unverändert. Verstärkte Funken der Maschinen-Elektricität liefsen keinen Einflufs auf dasselbe wahrnehmen; es verbrannte mit blauer in's Lichte übergehender Flamme. So weit die mit seiner geringen Quantität proportionalen Untersuchungen.

Alkohol von 0,809 spec. Gew. erfuhr den Einflufs der Contactelektricitäten schon bedeutender, obschon die Säule nicht neu aufgebaut, die Platindrähte noch dazu mehr von einander entfernt worden waren. Heftig und tumultuarisch war die Entwicklung der Gasbläschen, jedoch allein vom —Pole, aus dessen Spitze sie sich nicht allein entbanden, sondern auch aus der Seitenfläche desselben gegen 1 Linie tiefer entsprangen. Die Bläschen wurden von ihrer geraden Aufsteigung ab zum seitwärts stehenden +Pol hingeleitet, und um das Dreifache vermehrt, wenn die Glasröhre in der Gegend der Zersetzung gelinde erwärmt ward. Nachdem die Säule 8 Tage lang ihren Einflufs auf den Alkohol ausgeübt hatte — die Thätigkeit der Zersetzung war während dieser Zeit dieselbe geblieben — exhalirte der galvanisirte Alkohol einen eigenthümlichen Geruch, der zwischen dem Geruch von *Trigonella Foenum graecum*, und dem der Blüthen von *Saponaria officinalis* mitten inne lag. Er reagirte schwach sauer, und das durch ihn geröthete Lackmuspapier verlor seine Röthe *nicht*, weder bei der Temperatur der Atmosphäre, noch bei einer höheren Wärme. Das Gas reagirte nicht sauer, verbrannte mit dunkelblauer Flamme und schien mit der atmosphärischen Luft gleiche

Schwere zu haben, indem es nur dann fortbrannte, wenn der Cylinder umgestürzt wurde. Die Pole der Platindrähte hatten von ihrem früheren Glanze eingebüfst, und waren wie mit einer Fettigkeit überzogen.

Schliefst man den Bogen der Kette in Weingeist von 0,818 bis zu 0,984 spec. Gew. oder von 90 bis 10 Proc. dem Gewichte nach, so geht die Zersetzung unter gleichen Erscheinungen, doch um so lebhafter vor sich, je wäfsriger der Alkohol ist; das Product indessen ist verschieden. Der galvanisirte Alkohol riecht und schmeckt nun auffallend nach Salpeteräther *), selbst wenn er nur 12 Stunden dem galvanischen Conflict ausgesetzt gewesen war, und reagirt dabei sauer; ist unter allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, ohne etwas abzuscheiden. Für sich aus dem Marienbade destillirt, liefert er ein Destillat von 0,840 spec. Gew., welches noch säuerlich reagirt, aber einen durchdringenden Aethergeruch und Geschmack besitzt. Der Rückstand, dem Volumen nach gleich dem Destillat, ist stark sauer, riecht noch ätherartig, jedoch nach Essigsäure, wird durch Kalkwasser nicht getrübt, auch nicht durch essigsaures Blei, nicht durch salpetersaures Silber. Diefs sind die Eigenschaften eines Gemenges von Weingeist und einem eigenthümlichen riechbaren Wesen, wie es nach einem 72stündigen Galvanisiren aus einem Weingeist, welcher auf 3 Gewichtstheile absoluten Alkohol 1 Gewichtstheil Wasser enthält, entstanden ist.

Ich will das gebildete riechbare Wesen Sauerstoffäther nen-

*) Ich hielt ihn damals wirklich für Salpeteräther, und gab darüber durch den Geh. Rath Hermbstädt eine Notiz in Schweigger's Journal etc. Wiewohl nun zur Entstehung dieses Aethers nach der jetzigen Ansicht von der Constituirung desselben kein hinreichender Grund vorhanden war, so ist es noch keineswegs erwiesen, ob sich nicht auf diese Weise Salpeteräther bilden könne, weil es sehr fraglich ist, ob der Salpeter-, Essig-, Chlor-Aether, wie sie jetzt dargestellt werden, wirklich isolirt sind.

nennen — wiewohl ich es nicht habe isoliren können — weil nicht allein die folgenden Versuche beweisen, dafs der Sauerstoff mittel- oder unmittelbar bei seiner Bildung eine grofse Rolle spielt, sondern weil er, so weit die Geruchsorgane Reagentien seyn können, mit Scheele's und Döbereiner's Sauerstoffäther viel Aehnlichkeit besitzt, und kein Weinöl, auch kein Chloräther *) seyn kann, da diese selbst in Weingeist schwer auflöslich sind, also selbst in der kleinsten vorhandenen Menge sichtbar werden müfsten, und endlich eine viel geringere Flüssigkeit besitzen als jene.

Dafs der Sauerstoff des Alkohols und des damit verbundenen Wassers unter Einflufs der Elektricität zur Erzeugung jenes Gebildes besonders thätig seyn müsse, sprach sich schon unverkennbar darin aus, dafs, ungeachtet der energischen Zersetzung des Alkohols, nicht eine Spur davon gasförmig frei wurde. Um nun seinen mittel- oder unmittelbaren Antheil zu erforschen, wurde der vorbeschriebene Versuch dahin abgeändert, dafs in einem, dem vorigen ganz gleichen Gemisch von Alkohol und Wasser, der galvanische Conflict anstatt durch Pole von Platin durch Pole von Zink veranlafst wurde. Die Phänomene der Zersetzung waren folgende: Schon in wenigen Minuten nach dem Schliefsen der Kette belegte sich der + Pol mit einer weifsen opalisirenden Gallerte, die sich nach und nach ablöste und in der Flüssigkeit schwebend verharrte. Während dieser Vorgänge fand unter einem zischenden Geräusch ein ununterbrochenes Ueberschlagen von Funken von dem einen Pol zum andern statt. Nach Verlauf von 48 Stunden senkte sich die Gallerte zu Boden und hatte ihre Durchscheinbarkeit verloren. Dieselben Erscheinungen gaben Pole von Blei, und diese fast

*) Ich halte das Chlor im Chloräther keineswegs für einen Bestandtheil, sondern nur für ein Gemengtheil desselben, da die befolgten Reinigungsmethoden nichts weniger als vermögend sind, die Chlorwasserstoffsäure hinwegzunehmen.

noch auffallender. Die Flüssigkeit ist in beiden Fällen unverändert, und es scheint als habe die Thätigkeit der Säule nur auf das beigemengte Wasser gewirkt, und während sie den einen seiner Bestandtheile frei gemacht, den andern mitdem Metall der Pole zu Oxyd verbunden. Das dabei entbundene Gas brennt, in Berührung mit der atmosphärischen Luft, mit bleicher Flamme, verpufft dagegen in Verbindung mit derselben; ist also wohl nur Wasserstoffgas. Der so galvanisirte Alkohol ist so geruchlos wie zuvor, und eben so neutral; die Verwendung des Sauerstoffs zur Oxydation der Pole hat ihm folglich seine Indifferenz verliehen, die ihm wahrscheinlich so lange würde verstattet gewesen seyn, als er noch Wasser zur Zerlegung hergeben und die Pole sich noch oxydiren konnten. Sonach hat der Sauerstoff einen sichtbaren Einfluſs auf die Bildung des galvanischen Aethers, doch wahrscheinlich nur einen mittelbaren, indem die entgegengesetzten elektrischen Thätigkeiten, bei ihrem Streben, Repräsentanten ihrer Werthe aus den ihrer Action preisgegebenen Substanzen zu scheiden oder zu bilden, den losgetrennten Sauerstoff auf der positiven Seite mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu Essigsäure, auf der negativen Seite aber zu Kohlenwasserstoff (im Minimum) verbunden, während, wenn sich die Quantitäten der vorhandenen Bestandtheile nicht vollkommen zu diesen repräsentirenden Erzeugnissen verwenden lassen, die übrigbleibenden Atome von Kohlen- und Wasserstoff, vielleicht unter Zutritt einer nothwendigen Menge Sauerstoff, zu einer indifferenten Materie, dem galvanischen Aether zusammentreten.

Unerwartet, aber doch der Tendenz der elektrischen Thätigkeit gemäſs, waren die Resultate einer Reihe von Versuchen, bei denen der Alkohol im Beiseyn einer Säure der Action der Kette bloſsgestellt war. So wurden 2 Th. rauchende Chlorwasserstoffsäure, mit 5 Th. absoluten Alkohol (0,789 spec. Gew.) vermischt, dem galvanischen Ein-

flufs ausgesetzt. Eine heftige Gasentbindung, *doch nur vom negativen Pole,* war die nächste Aeufserung des galvanischen Conflictes. Nach Verlauf von 14 Stunden theilte sich die in Zersetzung begriffene Flüssigkeit in zwei Schichten, deren Gränze zwischen den Polen war. Die untere, welche den +Pol umgab, besafs eine gelbe Farbe, wogegen die obere farbenlos erschien. Das Volumen der letzteren vermehrte sich von Zeit zu Zeit, in welchem Verhältnifs das der anderen abnahm. Dadurch wurde die Gränze beider Schichten tiefer gestellt, der +Pol rückte also gleichfalls an die farbenlose Schicht. Wurden die Pole umgekehrt, so dafs der, welcher die gelbe Schicht umgab, $-E$, der andere aber $+E$ erhielt, so theilten sich die Zonen anfänglich schärfer von einander ab. Der negative Pol, jetzt in der gelben Zone stehend, entwickelte nun äufserst heftig Gas fast bis auf einen Zoll tief aus dem Mantel seines Drahtes, gleichzeitig aber machte er seine Repulsionskraft für die polarisch gleichwerthige gelbe Flüssigkeit geltend, und dieselbe verschwand allmälig, indem die ganze Flüssigkeit eine homogene Farbe annahm. Ungeachtet die Pole nach dieser Ausgleichung ihre Werthe behielten, fand doch keine umgekehrte Schichtenbildung statt, was jedoch der verschiedenen specifischen Schwere der gemischten Flüssigkeiten zur Last fällt; indem die schwerere gelbe Schicht nicht auf der leichteren farblosen schwimmen konnte, wie es bei einer wirklichen Trennung hätte seyn müssen, da ihr entsprechender Pol sich im oberen Theil der Zersetzungsröhren, also zur Erde gekehrt, befand. Erhielten die Pole ihre ersten, mit den specifischen Schweren der Schichten der Stellung nach correspondirenden, Werthe zurück, so erfolgte die Schichtenbildung fast augenblicklich wieder.

Die Ergebnisse des Versuchs waren nun folgende: Das entwickelte Gas verpuffte mit atmosphärischer Luft, und es legte sich ein Wasserthau an die innern Wände

des Gefäfses an; mit Chlor dagegen verpuffte es zu Chlorwasserstoffsäure, ohne dafs sich ein bemerkbar öliges Wesen oder Kohle absetzte; für sich verbrannte es mit bläulicher Flamme. Es scheint nach jenem nur Wasserstoffgas, nach der Farbe seiner Flamme jedoch Kohlenwasserstoffgas gewesen zu seyn. Der Salzsäure-Alkohol, wie ich ihn der Kürze wegen nennen will, auf eine Porcellanschaale ausgegossen, trennte sich sogleich in zwei Flüssigkeiten, von denen die eine farblos, sehr liquide, von einem äufserst *gewürzhaften*, *süfslichen* Geschmack war, und den intensivsten Aethergeruch exhalirte. Diese Flüssigkeit zog sich an den Wänden der Schaale ätherartig in die Höhe, und verschwand nach sehr kurzer Zeit — mit ihr aller Geruch. Die zweite Flüssigkeit blieb dickflüssig, hochschwefelgelb und rauchend zurück; sie war höchst concentrirte Salzsäure, schien jedoch ein öliges Wesen, vielleicht Chloräther, eingeschlossen zu haben.

Aehnlich verhielten sich Gemische von Alkohol und Essigsäure, nur war hier das entwickelte Gas kohlenstoffreicher, auch fand, wenn die in unsichtbaren Schichten erfolgende wahrscheinliche Trennung der Flüssigkeiten der Stellung der Pole entsprach, der +Pol nämlich von der Erde nach oben gekehrt war, von diesem eine schwache Gasentbindung statt. Die 72 Stunden galvanisirte Flüssigkeit war in ihrem äufseren Erscheinen, so weit sich's um neue Gebilde handelt, der vorigen ganz gleich, sie roch und schmeckte ihr analog, und verflüchtigte sich unter demselben Verhalten gleich rasch.

Dieselben Resultate gab ein Gemisch von 10 Theilen Alkohol und 1 Theil rauchender Schwefelsäure, nur war durch keine Stellung der Pole vom +Pol Gas zu erhalten.

Eben so verhielt sich Alkohol, welcher bei +12° R. mit schwefligsaurem Gas gesättigt war, indefs fand durch das Anschiefsen von durchsichtigen, pyramidenförmigen Krystallen auf den —Pol eine sichtbare Zerlegung der

schwefligen Säure statt. Das Gas verbrannte mit grünlicher Flamme. Die 72 Stunden galvanisirte Flüssigkeit roch ein wenig *zwiebelartig*, aufserdem aber durchdringend nach Salpeteräther.

Verschieden zeigten sich die Ergebnisse, wenn gleiche Theile rauchender Schwefelsäure und Alkohol galvanisirt wurden. Im Aeufsern wurde diefs Gemisch zwar gleich dem Salzsäure-Alkohol afficirt, doch mit Reduction eines Antheils Säure zu Schwefel. Das Gas entzündete sich mit Detonation, verbrannte dann aber ruhig mit fast lichtloser Flamme. Die Flüssigkeit hatte eine undurchsichtige Beschaffenheit, und dunkel schwarzbraune Farbe angenommen; sie trennte sich auf der Schaale in zwei Antheile, von denen der eine farbenlos, durchsichtig sich ätherartig in die Höhe zog, und bald verschwand, roch anis-zwiebelartig, doch auffallend nach *Essigäther*. Nur der letztere Geruch verschwand mit der ätherischen Flüssigkeit zugleich, der andere verblieb nach ihrer Verdunstung dem braunen Rückstand, aus welchem durch Wasser eine gleichfarbige flockige Materie ausgeschieden wurde.

Wurde absoluter Alkohol von 0,789 spec. Gew. mit wasserfreier Schwefelsäure, dem rauchenden Wesen der Nordhäuser Säure, so weit gesättigt, dafs er ein specifisches Gewicht von 1,013 erhielt, und dann galvanisirt, so sprach sich die Thätigkeit der Säule zuerst durch eine lebhafte Gasentwicklung vom —Pole und durch Absonderung einer flockigen Substanz, wonach sich die Flüssigkeit entfärbte, aus. Das erhaltene Gas verbrannte gleich dem im vorigen Versuch, roch jedoch ein wenig nach Schwefelwasserstoffgas. Die Flüssigkeit reagirte sauer (sie that es auch vorher) und verbreitete einen *heftigen Knoblauchgeruch*, der selbst die anstofsenden Zimmer unerträglich erfüllte. Da ihn nur das Vorhandenseyn von Hydrothionsäure zu veranlassen vermochte, indem auf keine Weise Arsenik mit im Spiel seyn konnte, so wurde eine Portion der Flüssigkeit in einer kleinen tubulirten

Retorte, deren Schnabel in einer essigsauren Bleisolution hing, erwärmt. Die Gasbläschen, die sich entwickelten, reagirten indessen nicht im Mindesten auf das Blei. Eben so wenig brachte essigsaures Blei geradezu in der mit Wasser versetzten Flüssigkeit Schwärzung hervor, sie trübte sich nur und liefs schwefelsaures Blei schneeweifs zu Boden fallen. Demnach gehört jener Geruch einem eigenthümlichen Wesen an, und wahrscheinlich demselben, welches ihn, nach Sérullas, bei der Einwirkung von Kalium auf seinen sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff, und nach Dumas und Boullay, bei der Reinigung ihres Oxaläthers durch Bleiglätte, exhalirt. Eine dritte Portion jener Flüssigkeit gelinde erwärmt, exhalirte den vorerwähnten Geruch äufserst heftig, bis sie anfing dicke Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auszustofsen. Nach dieser Operation dem freiwilligen Verdunsten überlassen, schossen nach mehreren Wochen kleine farblose Krystalle aus ihr an. —

Denselben Knoblauchgeruch zeigte absoluter Alkohol, welcher bei —4° R. bis zu 0,998 spec. Gew. mit schwefelsaurem Gas geschwängert war. Die Wirkung der Säule war in dieser Flüssigkeit nur von kurzer Dauer, indem die Menge des zwischen den Polen reducirten Schwefels isolirend wirkte.

Schwefelwasserstoffgas in Alkohol galvanisirt, setzte zwischen beiden Polen Dendriten von Kohle ab, ohne dafs eine erkennbare Veränderung in der Flüssigkeit, die übrigens nur kurze Zeit unter dem galvanischen Einflufs gestanden hatte, vorgegangen wäre.

Bei den ersten dieser Versuche schienen die Säuren nur einen mittelbaren Antheil an der Bildung der ätherartigen Materie gehabt, und nur durch ihre intensive Polarisation diese Bildung befördert zu haben. Sie erschienen nämlich, so wie die elektrische Thätigkeit in der sauren alkoholischen Flüssigkeit zu walten begann, als kräftige Repräsentanten der Positivität, und veranlafsten

so, da der Alkohol als solcher in seiner negativen Polarität jener nicht mit gleicher Intensität das Gleichgewicht halten konnte, eine lebhafte Thätigkeit des negativen Pols zur Bildung einer hinreichend negativen Verbindung, die nun wieder mittelbar zu Gunsten der Aetherbildung wirkte.

In naher Beziehung zu den ersten dieser Versuche stehen einige andere, die ich hier kürzlich anführen werde.

Wird ein Gemenge von gleichen Theilen absolutem Alkohol, englischer Schwefelsäure und Manganhyperoxyd vorsichtig gemischt, und nach 24 Stunden langsam destillirt, so geht eine alkoholische Flüssigkeit von demselben eigenthümlichen Geruch über, welcher sich durch galvanischen Einfluſs aus beinah absolutem Alkohol (0,809) bildete, ohne daſs jedoch die dazu gehörige Substanz abgeschieden werden konnte.

Der andere Versuch bezieht sich auf die Bereitung des Döbereiner'schen Sauerstoffäthers, den ich, nach meinem damaligen Protocoll, minder geschickt aus gleichen Theilen absolutem Alkohol und rauchender Schwefelsäure auf vier Theile Manganhyperoxyd bereitete, ihn aber, wegen der ungemein heftigen Aufeinanderwirkung dieser Substanzen, nicht isoliren konnte. Ich erhielt ihn daher nur in Verbindung mit Alkohol, wo er in Geruch und Geschmack jedoch dem *galvanisirten wäſsrigen Alkohol* vollkommen glich. Wir sehen hieraus, daſs dort sowohl wie hier die relativen und disponibeln Mengen Sauerstoff die Eigenthümlichkeit der Gebilde bedingten.

Wiewohl die angeführten Versuche, nur als Vorgänger genauerer Untersuchungen, ihre Resultate nicht isolirt haben, so reichen sie jedoch aus, um zu erkennen, daſs die Bildung ein und derselben Substanz (der galvanische Aether) unter verschiedenen Umständen möglich ist, und daſs verschiedene Säuren ein und dasselbe ätherartige Wesen hervorzubringen vermochten, wohin denn auch die dem Knoblauch gleichriechende Materie gehört, welche mit der Basis des sauren schwefelsauren Kohlen-

wasserstoffs des Hrn. Sérullas und dem Oxaläther der HH. Dumas und Boullay analog zu seyn scheint. Hierher gehören noch die Producte eines Versuchs, welcher analoge Erscheinungen zeigte, wie die Behandlung des Weinöls oder des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs des Hrn. Sérullas unter der Luftpumpe; bringt man nämlich 2 Th. concentrirte Salzsäure, 2 Th. gewöhnliche Schwefelsäure, 3 Th. Alkohol und 1 Th. Manganhyperoxyd in einer Retorte zusammen, so scheidet das durch sich erhitzte Gemisch auf seiner Oberfläche eine schöne, gleich jenem säurehaltigen Weinöl, dunkelgrüne Flüssigkeit aus, welche bei ihrer Verflüchtigung jedoch jene Farbe verliert, sie indeſs durch Berührung mit dem Manganoxyd wieder erhält, welches geschah, indem die condensirten Dämpfe der Flüssigkeit beim Herabflieſsen an den Wänden der Retorte auf das Oxyd stieſsen. So wie die Flüssigkeit in's Sieden kam, verwandelte sich ihre Farbe in eine gelbgrüne; es destillirten zwei Flüssigkeiten über, von denen die eine farblos, leicht, die andere aber gelb und relativ schwer war. Beide reagirten sauer. Die farblose war meist unzersetzter Alkohol, die andere dagegen glich ganz dem Chloräther. Sie war schwer von der adhärirenden Säure zu befreien, welches durch Schütteln mit Wasser und schwacher Lauge zwar so weit gelang, daſs sie auf Lackmus nicht mehr geradezu, doch aber nach ihrer Verdampfung reagirte. Von der Säure entbunden wurde sie jedoch durch Auflösen in absolutem Alkohol und durch Versetzen desselben mit, durch Ammoniakgas gesättigten Alkohol bis zur ausbleibenden Trübung, wonach sie durch Wasser abgeschieden wurde. Diese Flüssigkeit erschien nun als ein farbenloses Oel, vom Geruch des Chloräthers; sie verbrannte mit lichtblauer Flamme *ohne* Salzsäure zurückzulassen.

In gleicher Art war der wirkliche Chloräther, wie er durch Zersetzung des Alkohols vermittelst Chlor er-

halten wird, von seiner Säure zu befreien, ohne dafs er irgend eine von denjenigen Eigenschaften verloren hätte, die nicht der ihm sonst adhärirenden Säure angehörte.

Diese Entsäuerung gelingt auch vollkommen, wenn man den Aether in Alkohol auflöst, ihn so lange mit einer schwefelsauren Silbersolution versetzt, bis keine Trübung mehr erfolgt, filtrirt, und ihn nun mit Barytwasser vom Alkohol abscheidet. Chloräther, welche durch die Aufeinanderwirkungen von Chlor und Alkohol, Chlor und Schwefeläther, Chlor und Essigäther, und Euchlor und Alkohol, wobei eine Bildung von Essigäther nicht zu verkennen war, und Euchlor und Salpeteräther erhalten wurden, waren nach der vorbeschriebenen Reinigung identisch. Sie verbrannten mit heller Flamme, *ohne* Salzsäure zurückzulassen, wurden, in Alkohol gelöst, auch die mit Aetzammoniak gereinigten, durch salpetersaures Silber nicht getrübt, schossen, wo sie mit der Luft in Berührung waren, zu spiefsigen Krystallen an, rochen aromatisch bei brennendem *nicht* süfsen Geschmack.

Wird Euchlorgas in Schwefeläther geleitet, so nimmt dieser dasselbe begierig auf, färbt sich, unter schwacher Erwärmung, gelb, und trennt sich dann in zwei Schichten von gleicher Farbe, doch ungleicher Liquidität, bis ein fortgesetztes Einleiten des Gases die Schichten, aus einfachen Gründen, wiederum zu *einer* homogenen, rauchenden Flüssigkeit vereint. Dieselbe riecht stechend aromatisch, schmeckt sauer, wirkt aber erst dann auf blaues Lackmuspapier röthend, wenn diefs bereits wieder trocken geworden ist. Mit Wasser versetzt, scheidet das Fluidum unzersetzten Aether ab, der nach freiwilligem Verdunsten ein farbenloses, wohlriechendes, die Geruchsorgane stark reizendes Oel von *zuckersüfsem* Geschmack zurückläfst. Ist das Oel einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, so verliert sich der stechende Geruch

und es tritt ein Geruch wie der Saame von *Trigonella foenum graec.* an seine Stelle. Das Oel war nicht weiter gereinigt, es war vielleicht Weinöl.

Doppelt-Kohlenwasserstoffgas und Euchlorgas in gleichen Volumen zusammengebracht, coagulirten sich ruhig, ohne dafs durch die nothwendig erfolgende Trennung des Sauerstoffs vom Chlor Explosion entstanden wäre, zu demselben ölartigen aromatischsüfsen Fluidum (Chloräther im Maximum von Chlor), welches aus Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoffgas hervorgeht. Durch Ammoniak gereinigt verbrannte es, ohne Spuren von Salzsäure zu geben.

Die Bildungsanalogien der Producte dieser Versuche mit denjenigen, welche unter elektrischen Gesetzen her vorgegangen waren, deuten unverkennbar darauf hin, dafs unsere jetzige Vorstellung von der Art und Weise der Zusammensetzung, wenigstens derjenigen Aether, zu deren Constituirung Wasserstoffsäuren gehören sollen, unrichtig ist. Die durchaus mangelnde Isolirung dieser Aether von der nicht chemisch gebundenen, sondern nur mechanisch adhärirenden Säure, trägt hier die Schuld. Es ist überhaupt zu bewundern, wie geübte Chemiker, die nur irgend einmal sich mit der Reinigung der Aether beschäftigt haben, zu glauben im Stande gewesen sind, dafs Aether, eine in Wasser und Laugen unauflösliche Materie, sich durch Schütteln mit diesen Medien von eingeschlossenen Säuren, und noch dazu gasförmigen Säuren, trennen lassen, da selbst die potenzirteste mechanische Verkleinerung nicht im Stande ist, eine Substanz so aufzuschliefsen, dafs eine in ihr *gelöste* andere absolut blofsgelegt, und dem neutralisirenden Mittel zur Disposition gestellt werden kann. So verhält sich's mit den Chloräthern, dem Jodäther *). Dort eignet sich das Chlor so viel Was-

*) Zur Zeit, wo jene Versuche angestellt wurden (1822), bereitete ich auch diesen Aether, doch auf anderem als auf dem von Faraday nachher eingeschlagenen Wege. Ich erhitzte nämlich Jod

serstoff an, um Chlorwasserstoffsäure zu bilden; zerstört dadurch den Alkohol, dessen Elemente zu Wasser und jenem ätherischen Wesen zusammentreten, und sich in diesen neuen Verbindungen mit der gebildeten Chlorwasserstoffsäure schwängern. Sie hängt natürlich dem Aether sehr innig an, und wird durch ihn sogar vor der Erkennung durch Lackmus geschützt, weil diefs Pigment im Aether unlöslich, die Säure aber in ihm wasserfrei vorhanden ist — sie kann folglich erst dann sichtbar werden, wenn sich der Aether verflüchtigt, sie selbst aber Wasser angezogen hat — derselbe Hergang findet beim Jod statt. Diefs bildet sich zu Hydriodige oder Hydriodsäure; die aufser Gleichgewicht gebrachten Elemente des Alkohols aber zu Aether, oder eigentlich zu einem ätherischen Oel, welches jene Säuren absorbirt. Ein ganz ähnliches Verhalten ist die Bildung des neutralen und sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoffs des Hrn. Sérullas. Demnach ist die Schwefelweinsäure gewifs nur Unter-Schwefelsäure vom Weinöl gehalten, wie gewisse Harze den Alkohol aufnehmen, mit ihm flüssig werden, ohne nachher in demselben löslich zu seyn.

Was die übrigen Aether, namentlich Essig- und Salpeter-Aether, anbelangt, so will ich ihnen keineswegs ein gleiches Verhalten zuschreiben, ich kann indefs die Ansicht, welche sie, gleich den Chloräthern, in die Reihe

in einem sehr geräumigen Kolben, bis es denselben in Gasgestalt anfüllte, und leitete nun ölbildendes Gas ein. So wie beide Gase in Berührung kamen, verwandelte sich die violette Farbe des Joddampfes in eine aurorarothe, und es legte sich eine krystallinische gleichgefärbte Masse an die Wände des Kolbens an. Aufser diesem bildeten sich Punkte von brauner Farbe, welche zum Theil flüssig wurden und nach dem Boden des Glases abflossen. Durch eingegossenes Wasser, welches sich gelb färbte, wurde die krystallinische Masse herausgeschlämt, auf einem Filter mit frischem Wasser wiederholt, und zuletzt mit Weingeist gewaschen, bis sich dieser nicht mehr färbte. Die Krystalle waren nachdem farbenlos, von brennendsüfsem Geschmack, überhaupt mit Faraday's Jodäther identisch.

der Salze stellt, nicht theilen, und um so weniger, da der chemischen Proportionsreihe von Kohlenstoff und Wasserstoff nichts weniger als enge Gränzen gestellt sind. Ohne diese beiden Stoffe kennen wir, aufser ihren gasförmigen Verbindungen, und ohne die Chloräther und das Weinöl mitzurechnen, wenigstens an fünf, zwar zu einer Gattung gehörigen, doch specifisch verschiedene Gebilde, als ätherische Oele, namentlich, als Steinöl, Citronenöl, Terpenthinöl, Bergamotöl und die Stearopten des Rosenöls — alle diese sind Kohlenwasserstoff in tropfbarflüssigem Zustande. Um wie viel länger mufs nun also die Reihe verwandter Gebilde werden, wenn der Sauerstoff hinzukommt! Die fast unübersehbare Menge der bereits isolirten Vegetationsproducte beweiset diese Mannigfaltigkeit, die indefs nicht so bunt vor uns liegt, dafs eine Gruppirnng der einzelnen Producte unmöglich wäre. Wir können uns vielmehr durch eine wohlzubegründende Eintheilung der Producte in Gattungen und Species, sowohl eine systematische als physiologische Uebersicht verschaffen. So reihen sich unverkennbar die ätherischen Oele, der Alkohol und die Aetherarten in einer natürlichen General-Ordnung einander an, und es erschiene nicht anders als gezwungen, wenn wir einen Theil des letzteren von dieser Ordnung trennen und sie den Salzen zuweisen wollten.

VIII. *Kleiner Beitrag zur Kenntniſs der organischen Substanz der Mineralwässer;* *von Rudolph Brandes.*

Bekanntlich findet sich in mehreren Thermen, und besonders in heiſsen Schwefelwässern, eine organische Substanz, die auch Stickstoff zu ihren Bestandtheilen zählt; obwohl dieselbe schon 1747 von Lemonnier bei seiner Untersuchung der Mineralwässer zu Barèges aufgefunden wurde, so ist sie doch erst in neuerer Zeit ein vorzüglicherer Gegenstand der Forschung geworden, sowohl in medicinischer als naturhistorischer und chemischer Hinsicht Bayen, Bonvoisin, Vauquelin, Chaptal, Gimbernat, d'Arcet, Henry, Anglada, Longchamp, Kastner, Monheim u. a. haben nicht nur mehrere Eigenschaften dieser Substanz beschrieben, sondern sie auch in verschiedenen Mineralquellen aufgefunden. Diese Substanz, welche bald mehr den Charakter des Eiweiſsstoffs, bald mehr den des Leims und des thierischen Mucus besitzt, nimmt vorzüglich unsere Aufmerksamkeit in Anspruch, in medicinischer, chemischer und geognostischer Beziehung.

In medicinischer Hinsicht scheint dieser Substanz ein bedeutender Antheil an den Heilwirkungen mit zuzukommen, welche man von Mineralquellen beobachtet hat, in welchen dieselbe enthalten ist. Auch hat die Erfahrung hinlänglich den Nutzen gezeigt, welchen sogenannte mineralische Bäder in scrofulösen, cachektischen, rhachitischen und ähnlichen Krankheiten gehabt haben, und in diesen Fällen sind insbesondere auch jene Wässer geeignet, welche die azotisirte Substanz zu ihren Bestandtheilen zählen.

In chemischer Rücksicht nimmt diese Materie, wie

eine jede andere, die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch, und um so mehr, wenn sie, wie diese, in einer ausgezeichneten Beziehung zu der menschlichen Gesellschaft steht.

In geognostischer Beziehung aber knüpft sich daran das besondere Interesse über ihren Ursprung, die Art des Vorhandenseyns derselben in den Gebirgen, aus welchen die sie führenden Mineralquellen hervortreten, und über die Verhältnisse, in welchen sie zu diesen Gebirgen steht.

Ungeachtet diese Substanz, wie bereits bemerkt, von vielen Chemikern in Mineralwässern aufgefunden worden ist, so haben wir über die chemischen Eigenschaften derselben im Allgemeinen nur in einzelnen Verhältnissen eine einigermafsen genügende Vorstellung, in den meisten Verhältnissen aber ist dieselbe uns sehr unbekannt, wozu insbesondere der Umstand mit beitragen mag, dafs diejenigen Mineralwässer, in welchen sie vorkömmt, dieselbe nur in sehr geringer Menge enthalten. Ich habe daher geglaubt, dafs ich keine ganz uninteressante Arbeit vornehmen würde, wenn ich durch eine kleine Reihe von Versuchen mit dazu beitragen würde, einiges Licht über diese merkwürdige Substanz zu verbreiten, als ich Gelegenheit fand, dieselbe in einem Mineralwasser an der Gebirgskette des Teutoburger Waldes anzutreffen, und zu studiren.

Auf dem Gute Tatenhausen, an der Nordwestseite des Teutoburger Waldes, nahe bei dem Städtchen Halle in der Grafschaft Ravensberg im Regierungsbezirk Minden, befinden sich einige Mineralquellen, die, seit einigen Jahren zum Trinken und Baden benutzt, sehr wohlthätige, in manchen Fällen glänzende Wirkungen hervorgebracht haben. Der Besitzer dieses Gutes, der Hr. Graf von Schmising, der, in der menschenfreundlichsten Absicht, hier eine sehr ausgezeichnete Badeanstalt angelegt hat, und durch dessen Fürsorge die ganze Umgebung zu

einem höchst freundlichen Aufenthalt umgeschaffen worden ist, bat mich, schon vor einigen Jahren, eine chemische Analyse der dortigen Heilquellen und auch des daselbst vorkommenden Mineralschlammes vorzunehmen, um dadurch über die Beschaffenheit dieses Heilschatzes eine richtige Kenntnifs zu erhalten. Ich entsprach gern dieser Bitte, konnte aber, überhäufter Geschäfte wegen, erst jetzt diese Arbeit beenden, die in einem Werke beschrieben ist, welches in einigen Wochen die Presse verlassen wird: »Die Mineralquellen und das Mineralschlammbad zu Tatenhausen in der Grafschaft Ravensberg; von Dr. Rudolph Brandes und Dr. Karl Tegeler. Lemgo, in der Meyer'schen Hofbuchhandlung, 1830.«

Zu Tatenhausen finden sich zwei Mineralquellen, wovon die eine den Namen der *Trinkquelle*, die andere den Namen der *Badequelle* erhalten hat. Aufserdem bemerkt man an mehreren Stellen in der Umgegend der Quellen eine aufgequollene, gelatinöse, Masse, aus der Erde quellen, die eine röthlichgelbe Farbe besitzt, und in solcher Menge zu Tage kömmt, dafs an einzelnen Stellen an jedem Tage mehrere grofse Eimer voll weggenommen werden können. Die beiden Mineralquellen geben in ihrem Abflufs einen Absatz, der fast in allen Stücken der eben beschriebenen Masse ähnlich ist. Diese Masse wird zu Schlammbädern benutzt. Sie wird als ein Product wahrer *Schlammquellen* betrachtet werden können. Der Heilschatz zu Tatenhausen besteht also in den *Mineralwasserquellen* und in den *Mineralschlammquellen*. Ueber die geognostischen Verhältnisse der Gegend, wo diese Quellen vorkommen, brauche ich hier nicht zu reden, da dieselben durch die ausgezeichneten Arbeiten meines Freundes, des Hrn. Professors Hoffmann, sowohl in diesen Annalen (Bd. 3. S. 1—42.), als auch in Kastner's Archiv für Bergbau und Hüttenkunde (Bd. 12. S. 246. und Bd. 13.

S. 3.), so ausführlich geschildert sind. Da aber die Kenntnifs der Mineralquellen nicht nur für die Medicin und Chemie, sondern auch für die Geognosie von so bedeutender Wichtigkeit ist, so glaubte ich um so mehr die nachfolgenden Bemerkungen hier niederlegen zu müssen, als sie ein geringer Beitrag sind zu Hoffmann's, so wie nicht minder zu Hausmann's Arbeiten über das Teutoburger Waldgebirge, und auch an die Abhandlung des erstgenannten dieser beiden Gebirgsforscher sich anschliefsen, die kürzlich in diesen Annalen (Bd. 17. S. 151.) mitgetheilt wurde.

Die Mineralquellen zu Tatenhausen enthalten eine sehr geringe Menge Kohlensäure, mitunter Schwefelwasserstoffgas, und eine geringe Menge fixer Bestandtheile, die in einem Pfunde des Wassers keine 2 Gran betragen, und aus Kalisalzen mit Säuren von Chlornatrium, Jodnatrium, phosphorsaurem Kalk, Kalksilicat, Alaunerde u. s. w. bestehen. Dabei enthalten sie die organische aoztisirte Materie. Diese Quellen sind ungemein ergiebig, und deshalb führen sie, ungeachtet ihres geringen quantitativen Gehalts, doch eine nicht unbedeutende Menge fester Bestandtheile aus der Erdrinde, welche sie durchströmen, mit fort. Die azotisirte Substanz scheint in verschiedenen Zuständen der Verbindung darin enthalten zu seyn; denn wenn das Wasser erhitzt wird, so findet man in den durch etwas Eisen- und Manganoxyd gefärbten Stoffen Kieselerde, kohlensauren Kalk u. s. w., einen Theil der organischen Materie, gleicherweise bei dem, beim ferneren Abrauchen sich niederschlagenden Gypse; endlich auch bleibt ein Theil bei den im Wasser leichtlöslichen Salzen zurück. Die grofse Anziehung der organischen Substanz zum Eisenoxyde, wie zu den Erden, die geringe Menge der Kohlensäure des Mineralwassers und die Ergiebigkeit der Quellen sind die Ursachen, welche vorzüglich die aufserordentlich grofse Menge des Absatzes bedingen, welchen diese Quellen unmittelbar an

ihrem

ihrem Abflufskanale produciren. Diese merkwürdigen Verhältnisse treffen wir nun in noch ausgezeichneterem Grade an den verschiedenen Schlammquellen, wo unmittelbar die gallertartige Masse aus der Erde dringt, die, wie bereits bemerkt, dem Absatz der Quellen ganz gleich ist, und aus der organischen Substanz, Eisenoxyde und Eisenoxydul, phosphorsauren, schwefelsauren, kohlensauren Kalk, Kieselsäure mit Kalk und Alaunerde u. s. w. besteht, und in geringen Mengen auch aus allen den auflöslichen Salzen, welche die Mineralquellen enthalten, wie dieses in der oben angeführten Schrift über Tatenhausen näher entwickelt ist. Die gleiche Beschaffenheit des Absatzes der Quellen mit dem Producte der Schlammquellen, erlaubt den Schlufs, dafs beide einen gleichen Ursprung haben. Dieser Absatz, welcher so weit vom Wasser befreit, dafs er nicht mehr näfst, gegen 300 Gran der azotisirten organischen Substanz enthält, wird zu Schlammbädern benutzt. Diese Schlammbäder sind also ohne Zweifel sehr eigenthümlicher Art, und ihre Wirksamkeit ist durch die Erfahrung in sehr vielen Fällen auf eine überraschende und glänzende Weise bestätigt worden, wie dieses ebenfalls in der Schrift über Tatenhausen weiter ausgeführt worden ist.

Ich habe die Vorausschickung dieser Bemerkungen über die organische Substanz rücksichtlich ihres Vorkommens und der damit verbundenen Verhältnisse für nöthig erachtet, ehe ich zu der Beschreibung der damit angestellten chemischen Versuche übergehe, die ich in der Schrift über Tatenhausen nicht in dem Umfange, sondern nur summarisch anführen konnte.

Darstellung der organischen azotisirten Materie.

Aus dem Wasser der Mineralquelleu erhält man von dieser organischen Materie nur eine geringe Menge, da, wie schon angeführt, dieses arm an festen Bestandtheilen ist. Aus dem Absatze aber, so wie aus dem Producte

der Schlammquellen kann man sie in gröfserer Menge darstellen.

Wird der tremellenartige Schlamm, der eine röthlichgelbe Farbe besitzt, in Massen auf einander gehäuft, wie dieses z. B. in dem Aufbewahrungsreservoir der Fall ist, so nimmt er nach und nach eine dunkle grünlichschwarze Farbe an, indem der bedeutende Gehalt an Eisenoxyd, welchen der Mineralschlamm enthält, zu schwarzem Oxydul-Oxyde reducirt wird. Setzt man den Schlamm darnach der Einwirkung der Luft wieder aus, so nimmt er nach und nach die röthlich- und gelblichbraune Farbe wieder an. Wird der Schlamm in Flaschen aufbewahrt, so theilt er sich nach und nach in zwei Schichten; die obere, fast $\frac{3}{4}$ des Volumens des Ganzen betragend, ist Wasser, die untere der Schlamm, oder das Schlammhydrat. Wird diese Masse auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, und in einer Flasche mit verdünnter kaustischer Kali- oder Ammoniakauflösung übergossen, so entsteht eine sehr aufgequollene Substanz, unter welcher sich ein körniger Bodensatz von Sand u. s. w. ablagert.

Zur Darstellung der organischen Materie nimmt man die gallertartige Masse von dem gröberen sandigen Bodensatze ab, und digerirt solche mit ätzender Kali- oder Ammoniakflüssigkeit und Wasser. Die Flüssigkeit nimmt eine gesättigte dunkelbraune Farbe an, und wenn sie sich völlig durch ruhiges Abklären aufgehellt hat, kann man sie abgiefsen, oder mit dem Wurzer'schen Apparate abziehen. Diese Flüssigkeit wird nun mit Essigsäure gesättigt, wodurch ein mehr oder weniger bedeutender Niederschlag sich bildet, der zum gröfsten Theil aus Humussäure mit einer geringen Menge der organischen Substanz besteht.

Die von dem Humussäure-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne abgeraucht und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen, wodurch die azotisirte Materie ungelöst zurückbleibt und nun im Wasserbade zur Trockne gebracht wird.

Die organische Substanz findet sich in dem Schlamm und in dem Absatz der Quellen zum gröfsten Theile in einem unauflöslichen Zustande mit den Erden und dem Eisenoxyde verbunden. Durch Alkalien werden diese Verbindungen zersetzt, und die dadurch auflöslich gewordene mit dem Alkali vereinigte Materie geht in die Flüssigkeit über. Wird die Flüssigkeit abgeraucht und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so werden die essigsauren Salze entfernt und die azotisirte Materie bleibt zurück.

Eigenschaften der azotisirten organischen Substanz.

I. Diese Substanz besitzt eine dunkel schwarzbraune Farbe; im nicht ganz trocknen Zustande ein pechartiges Ansehen; trocken ist sie löslich, auf dem Bruch glänzend.

Sie hat zwar keinen ausgezeichneten Geschmack; nach einiger Zeit, nachdem man sie in den Mund genommen hat, bemerkt man aber eine etwas pikante adstringirende Empfindung, sie nimmt eine schleimige Beschaffenheit an, reizt nun die Speicheldrüsen sehr bedeutend, und ertheilt dem austretenden Speichel eine sehr schleimigen Beschaffenheit. Diese Einwirkung dürfte in medicinischer Hinsicht Aufmerksamkeit verdienen. Die Empfindung, welche diese Substanz auf diese Weise im Munde hervorbringt, hält sehr lange an.

Durch Erhitzen in einem Glaskolben wird sie weich, stöfst viele brenzlich stinkende Dämpfe aus, und giebt viel kohlensaures Ammoniak und brenzliches Oel (Schwefel habe ich dabei nicht bemerkt, welchen, nach Monheim, die azotisirte Substanz in den Thermen zu Aachen unter diesen Verhältnissen ausgiebt); endlich hinterbleibt eine schwarze glänzende Kohle, die, an der Luft erhitzt, sich sehr schwer verflüchtigt. Die Niederschläge, welche man durch Abdampfen aus dem Mineralwasser erhält, geben eben diesen brenzlichen Geruch aus, wenn sie geglüht werden.

II. *Wasser* löst die auf bemerkte Weise dargestellte Substanz leicht auf, und wird dunkelbraun dadurch gefärbt. Wird die Auflösung auch anhaltend gekocht, so entsteht keine Spur von Trübung.

Aether, absoluter und *gewöhnlicher*, haben keine Wirkung auf diese Substanz.

Alkohol. Absoluter Alkohol zeigte keine lösende Wirkung auf die azotisirte Materie, auch nicht wenn er längere Zeit damit gekocht wird; wenn er aber mit seinem gleichen Volum Wasser vermischt wird, so färbt er sich schwach gelblich, und diese Färbung wird intensiv und geht in's Bräunliche über, je nachdem mehr Wasser zugesetzt wird. Wenn man den bei der Darstellung der organischen Materie bemerkten essigsauren Satzrückstand mit Alkohol auszieht, so ist die Auflösung sehr braun gefärbt; wird der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand auf's Neue mit Alkohol behandelt, und diese Flüssigkeit zu der ersten hinzufiltrirt, so schlagen sich darin bräunlichweiſse Flocken nieder, die dieselbe Materie sind; welches also ebenfalls beweist, daſs ein wäſsriger Alkohol dieselbe auflöst. Werden diese ausgeschiedenen Flokken unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, so behalten sie eine viel hellere Farbe, als wenn die Auflösung der Materie in der Luft verdampft wird.

III. Die Auflösung der azotisirten Materie in Wasser wird durch Galläpfelauszug reichlich niedergeschlagen. Der Niederschlag ist flockig, graulichweiſs, und nimmt beim Trocknen eine etwas zähe Beschaffenheit an.

IV. *Concentrirte Essigsäure* zeigte in der Kälte nur wenig Wirkung auf die azotisirte Substanz; erst nach einiger Zeit färbte sie sich damit gelblich. Wurde sie aber damit erhitzt, so zeigte sie sich nach und nach dunkelbraun gefärbt; aber es wurde im Ganzen nur ein geringer Theil aufgelöst. Wurde die essigsaure Auflösung

mit absolutem Alkohol vermischt, so entstand sogleich ein flockiger graugelber Niederschlag.

Concentrirte Salzsäure zeigte anfangs zwar auch nur wenig Wirkung, aber schon in der Kälte färbte sie sich nach einigen Tagen dunkelbraun damit, ein merklicher Rückstand blieb aber noch unaufgelöst. In der salzsauren Auflösung brachte Alkohol eine Trübung hervor, eben so Ammoniak; wurde letzteres aber im Ueberschufs zugesetzt, so löste sich der Niederschlag wieder auf. Wenn die wäfsrige Auflösung der azotisirten Masse mit einigen Tropfen Salzsäure vermischt wird, so bildet sich darin auch ein geringer Niederschlag, der in Ammoniak sich völlig wieder auflöst.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit diesem Stoff eine zähe dunkelrothbraune Flüssigkeit, die nach mehreren Tagen sehr gesättigt roth erscheint; im Ganzen hat sich aber ein nur geringer Theil in der Säure aufgelöst. Wird die saure Masse mit Wasser vermischt, so entsteht eine sehr trübe gelblichgraue Flüssigkeit, in welcher nach und nach ein bedeutender Bodensatz sich ablagert. Wird die trübe Flüssigkeit mit vielem Wasser vermischt, so entsteht eine völlige Auflösung des ausgeschiedenen darin befindlichen Stoffs. Durch Zusatz von Salzsäure wurde diese Auflösung wieder schwach getrübt; diese Trübung, so wie der ganze ausgeschiedene Bodensatz lösten sich in Ammoniakwasser völlig auf. Wurden der wäfsrigen Auflösung der azotisirten Substanz einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, so entstanden zwar einige bräunliche Flocken, die sich aber allmälig wieder auflösten, bis auf eine unmerkliche Trübung.

Phosphorsäure verhielt sich wesentlich wie Salzsäure, und brachte in der verdünnten wäfsrigen Auflösung ebenfalls eine weifsliche Trübung hervor, die sich durch vieles Wasser, wie durch Ammoniak wieder auflöste.

Salpetersäure wirkte schon in der Kälte sehr rasch

auf diese Substanz, und gab damit, unter lebhafter Gasentwicklung, eine röthlichgelbe Auflösung und eine geringe Menge einer gelben bittern Materie.

V. Kali-, Natron- und Ammoniakflüssigkeiten lösen die organische Substanz in grofser Menge und mit dunkelbrauner Farbe auf.

VI. *Chlorbaryum* gab mit der wäfsrigen Auflösung dieser Substanz einen starken bräunlichen Niederschlag, auf welchem Wasser in der Siedhitze nicht merklich wirkte, der aber in Salpetersäure völlig sich auflöste.

Chlorstrontium verhielt sich eben so wie das Baryumhaloïdsalz.

Chlorcalcium erzeugte in der wäfsrigen Auflösung der azotisirten Substanz einen reichlichen Niederschlag. Dieser besafs feucht eine braune Farbe, getrocknet wurde er mehr graulich. In wenigem Wasser verbreitete er sich zu einem feinen Pulver, in vielem kalten Wasser war er in geringer Menge auflöslich, mehr noch war die Kalkverbindung in kochendem Wasser auflöslich, beim Erkalten schied sich der aufgelöste Theil in feinen braunen Flocken als Hydrat wieder ab.

Alaunauflösung wurde durch die organische Materie sehr reichlich gefällt, auch bei einer sehr bedeutenden Verdünnung der erstern. Es enstand erst eine bräunlichgelbe Trübung, die sich nach und nach in dunklern bräunlichgelben Flocken, selbst im kochenden Zustande, auf die Alaunerde ablagerte. Wasser wirkte nur unmerklich; sie bildete sich nur nach und nach zu gröfseren leichten Flokken um. Salzsäure löste diese Verbindung leicht auf. Aetzkalilauge schied erst die Thonerde daraus ab, dann aber entstand eine völlige Auflösung, indem die Thonerde von der überschüssigen Lauge wieder aufgelöst wurde.

VII. *Chlorgoldauflösung* wird durch die azotisirte Substanz anfangs getrübt, nach und nach sondert sich aber ein violetter Niederschlag ab.

Chlorplatinauflösung bildet mit der azotisirten Sub-

stanz einen starken röthlichgelben Niederschlag. Diese Kaliverbindung ist in Wasser unauflöslich, von Salzsäure wird sie aber leicht aufgelöst.

Salpetersaures Silber giebt einen reichlichen graulich- und bräunlichweifsen Niederschlag.

Chlormangan bildet mit der azotisirten Substanz einen braunen Niederschlag. Im Wasser ist die Manganverbindung unauflöslich; in Salzsäure löst sie sich leicht auf.

Quecksilberchlorid wird nicht dadurch gefällt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul aber reichlich niedergeschlagen als ein dunkelgrauer Niederschlag.

Bleizucker und

Bleiessig gaben reichliche weifse Niederschläge.

Schwefelsaures Kupfer wird durch die azotisirte Materie als ein blauer Niederschlag gefällt. Der Niederschlag löst sich in Ammoniak völlig auf.

Salpetersaures Uran giebt damit einen bräunlichgelben Niederschlag; diese Uranverbindung ist in Wasser nur sehr wenig auflöslich.

Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali wird durch die organische Substanz nicht gefällt.

Zinnchlorür,

schwefelsaures Kadmium,

schwefelsaures Zink bilden damit in Wasser unlösliche Niederschläge, die in Salzsäure aber auflöslich sind.

Schwefelsaures Nickeloxyd giebt mit der azotisirten Substanz einen hellgräulichen Niederschlag, der sich in vielem kalten Wasser etwas auflöst, und zum Theil sehr fein zertheilt; durch Aufkochen löst sich etwas mehr auf und der Niederschlag setzt sich zu grofsen hellbräunlichen Flocken zusammen.

Eisensalze werden durch die azotisirte Substanz zu starken flockigen Niederschlägen von brauner Farbe gefällt. Die Eisenverbindung ist in Wasser unauflöslich, wird durch Galläpfeltinktur schön blauschwarz, nach vielem Verdünnen schön blau. Salzsäure löst die Eisenverbindung auf.

Nach den vorstehenden Eigenschaften kann diese Substanz kein wahrer Eiweifsstoff seyn. Dieser fault bald, welche Erscheinung bei der azotisirten Materie der Mineralwässer zu Tatenhausen nicht eintritt. Jahrelang aufbewahrt in den dortigen Reservoirs findet man kein Zeichen von Fäulnifs an dem Badeschlamm, vielmehr scheint diese Materie der Fäulnifs zu widerstehen. Essigsäure, die das geronnene Eiweifs nach und nach auflöst, wirkt auf die azotisirte Materie sehr wenig. Mit Salzsäure und Phosphorsäure, selbst mit Schwefelsäure, scheint sie Verbindungen einzugehen, wie dieses beim Eiweifs unter analogen Umständen der Fall ist. Durch anhaltendes Kochen wird die wäfsrige Auflösung der organischen Substanz nicht im Mindesten zum Gerinnen gebracht. Vom Mucus unterscheidet sich diese Materie durch ihre Auflöslichkeit in kaltem Wasser; verhält sich diesem aber ähnlich gegen Säuren. Der Mucus löst sich in Alkalien zwar auf, aber wird aus dieser Auflösung durch Säuren gefällt, was bei der azotisirten Materie nur in geringem Grade der Fall ist, besonders wenn die Auflösung sehr verdünnt war. Mehr noch kömmt diese Materie mit dem thierischen Leim überein, besonders wie er in den Häuten junger Thiere sich findet, wo er in einem mehr auflöslichen Zustande enthalten ist, und auch in Säuren sich auflöslich zeigt; auch ist das Verhalten beider Körper gegen Metallsalze und Erdsalze in Vergleich der Versuche von Bostock, John, Pfaff und Hatchett am meisten übereinstimmend. Ich glaubte daher schliefsen zu können, dafs diese Substanz am meisten dem thierischen Leim sich annähere, und eine zwischen diesem und dem Mucus stehende Beschaffenheit zeige. Damit will ich aber nicht sagen, dafs die organische azotisirte Substanz in allen Mineralwässern diese Beschaffenheit habe, denn in einigen nähert sie sich offenbar mehr dem Eiweifs, wie besonders Vauquelin's Versuche ergeben, sondern dafs dieses bei der Quelle zu Tatenhausen der Fall ist.

Welches ist aber der Ursprung dieser Substanz? Zur Untersuchung dieser Frage dürften sich drei Hauptpunkte darbieten. 1) Ist sie eine ursprüngliche Bildung, und gleichzeitig mit der Gebirgsbildung entstanden, das Gestein desselben imprägnirend? Eine solche Entstehungsart dürfte aber an sich schon nicht annehmbar gefunden werden, da eine solche Entstehung organischer Materien dieser Art aus ihren Elementen in der Natur keine Analogie findet; auch würde in einem solchen Falle diese Materie ohne Zweifel eine allgemeinere Verbindung haben, und fast in jedem Quellwasser sich finden müssen.

2) Rührt sie von lebenden Wesen her, die vielleicht zu den Anhängen der organischen Schöpfung gehören, den Oscillatorien, Conferven u. s. w., und die noch die geheimen Tiefen der Erde beleben? Nach Bory St. Vincent soll die organische Materie der Thermalwässer allerdings eine organische Materie seyn, und zum Geschlechte der Anabäinen gehören. Auch Monheim hält diesen Ursprung für die organische Substanz in den heifsen Schwefelwässern zu Aachen für wahrscheinlich. — Obwohl eine solche Entstehungart für die organische Substanz der Mineralquellen zu Tatenhausen als möglich angenommen werden könnte, so scheint dieselbe mir doch nicht sehr wahrscheinlich, insbesondere wegen der Art des Vorkommens dieser Materie in den Schlammquellen.

3) Ist diese Substanz von organisirten Wesen abzuleiten, welche früher die Oberfläche der Erde bedeckten und bei den Revolutionen derselben mit begraben wurden? Diese Annahme scheint mir für die organische Substanz in den Mineralquellen zu Tatenhausen die wahrscheinlichste. In den Gebirgen um Tatenhausen finden sich nicht nur viele Conchylien-Versteinerungen, sondern auch Ueberreste von Fischen. Vielleicht steht der Gehalt an phosphorsaurem Kalk, welchen diese Mineralwässer führen, mit der organischen Substanz in Verbindung. Auch Fabroni ist geneigt, diese Materie in vielen Quel-

len von Lagern fossiler Knochen abzuleiten, durch welche die Mineralquellen ihren Lauf nehmen (*Giornale di Fisica, Chimica, Storia naturale etc. Dec. II., T. X. p.* 213.). Welche von diesen drei Ansichten nun als die wahre mit Ueberzeugung angenommen werden könne, das mufs der Entscheidung künftiger Nachforschungen überlassen werden, wenn es überhaupt möglich ist, über diesen Gegenstand völlig in's Klare zu kommen. Immerhin aber wird es mir ein interessanter Gegenstand bleiben, dafs eine Quelle unseres Teutoburger Waldgebirges in dieser Beziehung Analogien darbietet, mit den Thermen und heifsen Schwefelwässern, die aus anerkannt vulcanischen Gebirgen kommen. Ich beschäftige mich jetzt mit der Analyse der Mineralquellen zu Meinberg, und bin begierig, ob darin diese Substanz oder eine analoge sich auch finden wird. Ein geringer Gehalt scheint nach vorläufigen Versuchen darin enthalten zu seyn. In Pyrmont, wie in Driburg ist solche aber nicht aufgefunden worden. Die Quellen von Meinberg gehören der Keuperformation an, die zu Pyrmont und Driburg kommen aber aus dem bunten Sandstein, also einer an Versteinerungen und organischen Resten armen Formation. Eine Soolquelle, nahe bei der Hauptsoolquelle hier zu Salzufeln, enthält nach Beobachtungen meines Bruders, Wilhelm Brandes, ebenfalls organische Substanz, die sich mitunter in Flocken auf dem daraus geschöpften Wasser absetzt. Diese Quelle führt auch zugleich etwas Schwefelwasserstoffgas. Es wird mir angenehm seyn, wenn diese Notizen dem Gebirgsforscher, der für unsere Waldgebirge sich interessirt, in etwas nützlich seyn werden.

IX. *Ueber die Volumensveränderungen starrer Körper bei ihren chemischen Verbindungen; von Hrn. P. Boullay.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIII. p.* 266., welche diese als Dissertation für sich erschienene Arbeit im Auszuge mittheilen.)

Hr. Boullay hat in dieser Abhandlung zu bestimmen gesucht, welches Volumen eine Verbindung im Vergleich zu den Voluminibus ihrer Bestandtheile einnehme. Zu dem Ende hat er die bis jetzt bekannten specifischen Gewichte gesammelt und discutirt, die nicht ganz zuverlässigen Angaben wiederholt, und die vielen Lücken in unseren Tafeln durch neue Wägungen ausgefüllt. Wir führen in der folgenden Tafel nur die von ihm selbst bestimmten specifischen Gewichte auf.

Namen der Substanzen.	Formel.	Dichtigkeit. — Mittel der Wägungen.	Bemerkungen.
Antimonoxyd	$\dddot{Sb}$	5,778	In langen Nadeln.
Antimonige Säure	$\ddddot{Sb}$	6,525	
Silberoxyd	$\dot{Ag}$	7,250	Aus salpetersaurem,
Chlorsilber	$Ag\,\bar{C}l$	5,548	durch überschüssi-
Jodsilber	$Ag\,J^2$	5,614	ges Kali.
Quecksilberoxyd	$\dot{Hg}$	11,000	Durch Glühen des sal-
Quecksilberchlorid	$Hg\,\bar{C}l$	5,420	petersauren.
Quecksilberchlorür	$Hg\,Cl$	7,140	
Quecksilberjodid	$Hg\,J^2$	6,320	
Quecksilberjodür	$Hg\,J$	7,750	
Schwefelquecksilber	$Hg\,S$	8,124	
Kupferoxydul	$\dot{Cu}$	5,300	Natürl. Krystalle.
Kupferoxyd	$\dot{Cu}$	6,130	Glühen d. salpetersaur.

Namen der Substanzen.	Formel.	Dichtigkeit. — Mittel der Wägungen	Bemerkungen.
Wismuthoxyd	$\ddot{B}$	8,968	Glühen des salpete sauren.
Zinnoxyd	$\ddot{Sn}$	6,900	
Einfach-Schwefelzinn	SnS	5,267	
Doppelt-Schwefelzinn	SnS^2	4,415	
Bleioxyd	$\dot{Pb}$	9,500	Geschmolzen.
Bleisuperoxyd	$\ddot{Pb}$	9,190	
Bleijodid	PbJ^2	6,110	
Zinkoxyd	$\dot{Zn}$	5,600	
Eisenoxyd	$\dddot{Fe}$	5,225	
Eisenoxydul-Oxyd	$\dot{Fe}+2\dddot{F}$	5,400	Durch Wasserdamp
Eisenoxydul-Oxyd	$2\dot{Fe}+\dddot{Fe}$	5,480	Hammerschlag.
Kalk	$\dot{Ca}$	3,179	
Chlorcalcium	$CaCl^2$	2,269 2,214	
Chlorkalium	$BaCl^2$	3,860 4,156	
Jodkalium	KaJ^2	3,078 3,104	

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts gepülverter Körper bediente sich Hr. Boullay kleiner Flaschen die durch eine eingeriebene Glasröhre verstöpselt waren Die den Pulvern anhaftende Luft wurde durch einen mehr oder weniger langen Aufenthalt im Vacuo entfernt Jeder Versuch wurde mehrmals wiederholt, sowohl bei krystallisirten, als gepülverten oder geschmolzenen Körpern. Da die Flaschen wenigstens zwölf Stunden im Vacuo bleiben mufsten, so würde diese Arbeit sehr langweilig geworden seyn, wenn nicht Hr. Boullay die Wirkung der Luftpumpe mittelst beweglicher Teller, Glokken mit Hähnen und einer Verbindungsröhre vervielfäl-

tigt hätte. Diese Röhre kann aus zwei Stücken zusammengesetzt werden, von denen das eine bestimmt ist, Kalk oder Chlorcalcium aufzunehmen. Diese Anordnung macht den Teller der Luftpumpe ganz überflüssig; sie gewährt auch den Vortheil, daſs die ledernen Stempel vor aller Feuchtigkeit geschützt werden, welche ohne diese Vorsicht so aufquellen, daſs man, wegen der starken Reibung, die Luftpumpe kaum in Thätigkeit setzen kann. Dieſs Verfahren erlaubt auch, die vielen Austrocknungen und Verdampfungen, welche man für gewöhnlich im Vacuo vornimmt, in's Unbestimmte zu vervielfältigen. Eben so braucht man dann auch die Schwefelsäure nicht mehr in die Nähe der Pumpen zu setzen, die nur zu oft in die Luftröhre spritzt, und von da unter die Stempel gelangt, zum groſsen Nachtheil derselben.

Hr. Boullay geht hierauf zur Discussion seiner Resultate über. Bei allen chemischen Verbindungen können zwei Fälle eintreten:

1) Entweder ist das specifische Gewicht einer Verbindung der Summe der specifischen Gewichten ihrer Bestandtheile gleich.

2) Oder von ihr verschieden, d. h. es findet eine Zusammenziehung oder Ausdehnung statt.

Aus folgender Tafel kann man sich überzeugen, daſs bei den meisten binären Verbindungen das specifische Gewicht derselben nicht gleich ist der Summe der specifischen Gewichte ihrer Bestandtheile.

Schwefelmetall.	Formel.	Specifisches Gewicht		Unterschied.		Condensat. in	Dilatation in
		gefunden.	berechnet.	Condensation.	Dilatation.	Theilen.	der Einheit.
Schwefelquecksilber	HgS	8,124	7,737	—0,387		0,952	
Schwefelblei	PbS	7,580	7,107	—0,473		0,937	
Schwefelarsenik	AsS^3	3,650	3,377	—0,273		0,928	
Schwefelantimon	SbS^3	4,334	3,978	—0,356		0,918	
Schwefelzinn	SnS	5.267	4,750	—0,517		0,902	
Schwefelzinn	SnS^2	4,425	3,875	—0,540		0,877	
Schwefeleisen	FeS^2	4,803	3,090	—1,713		0,643	
Jodmetalle.							
Jodsilber	AgJ^2	5,614	6,555		+0,941		1,167
Jodquecksilber	HgJ^2	6,320	6,912		+0,592		1,093
Jodblei	PbJ^2	6,110	6,634		+0,524		1,085
Jodquecksilber	HgJ	7,750	8,149		+0,399		1,051
Jodkalium	KaJ^2.	3,104	2,333	—0,771		0,752	

»Die Tafel, welche ich hier vorlege, sagt der Verfasser, ist nur klein. Es war mein Wunsch, ihr eine gröſsere Ausdehnung zu geben, nicht bloſs eine gröſsere Zahl von Klassen, sondern auch von den beiden Klassen, die in ihr aufgeführt sind, eine gröſsere Zahl von Arten in sie aufzunehmen; allein man sieht, durch welche Schwierigkeit ich davon abgehalten bin. Es durften nur solche starre Körper genommen werden, deren Bestandtheile im starren Zustande bekannt waren, und man sieht hieraus, auf welch engen Kreis ich beschränkt wurde.«

»Wie dem auch sey, sind doch die Angaben, welche ich sammeln konnte, nicht ohne Interesse; untersuchen wir sie ein wenig näher.«

»Zunächst sieht man, daſs die Schwefelmetalle mir immer eine Contraction, die Jodmetalle im Allgemeinen eine Dilatation gezeigt haben.«

»Als ich darauf untersuchte, ob die Contraction gleich sey bei Körpern, deren atomistische Zusammensetzung eine gleiche Formel darbietet, fand ich keine Analogie. Man kann demnach aus den obigen Angaben keinen Schluſs ziehen in Bezug auf die Schwefel- oder Jodmetalle, welche nicht untersucht wurden. Die geringe Zahl von Thatsachen, welche ich habe discutiren können, hat mir nicht erlaubt zu ermitteln, ob die bei den Schwefelmetallen beobachtete Contraction diesen Verbindungen eigenthümlich sey, was auch um so unwahrscheinlicher ist, als die beobachteten Jodmetalle zweierlei Resultate darbieten.«

»Daſs die Schwefel- und Jodmetalle eine Contraction oder Dilatation zeigen *), schien mir auszumachen wich-

*) Die Resultate, zu welchen ich gelangt bin, werden übrigens durch die sonderbaren Resultate bestätigt, welche Hr. Kupffer über das specifische Gewicht der Legirungen erhalten hat (*Ann. de chim. et de phys. T. XL. p.* 285.). Es geht aus seinen Versuchen hervor, daſs im Allgemeinen zwei Metalle sich nicht ohne Verringerung oder Vergröſserung ihres Volumens verbinden können.

tig, sowohl weil diese Thatsache unsere bisherigen Kenntnisse vermehrt, als auch weil sie einen Fehler nachweist und

---

[Die Resultate der Versuche des Hrn. Prof. Kupffer sind kürzlich folgende:

Legirungen aus Zinn und Blei.

	Specifisches Gewicht		Unterschied.		Specif. Gewicht		Unterschied.
	beobachtet.	berechnet.			beobachtet.	berechnet.	
Blei	11,3303			Sn^2Pb	8,7454	8,7518	0,0064
$SnPb^4$	10,5551	10,6002	0,0431	Sn^3Pb	8,3914	8,3983	0,0069
$SnPb^3$	10,3868	10,4122	0,0254	Sn^4Pb	8,1730	8,1826	0,0096
$SnPb^2$	10,0782	10,0936	0,0154	Sn^5Pb	8,0279	8,0372	0,0093
SnPb	9,4263	9,4366	0,0103	Sn^6Pb	7,9210	7,9326	0,0116
				Zinn	7,2911		

Zwischen Sn^2Pb nnd Sn^3Pb scheint eine Legirung zu liegen, für welche die Zusammenziehung Null ist, und wirklich fand sich, dafs ein Gemisch aus einem Volume Blei und zwei Volumen Zinn, welches nahe in die Mitte zwischen Sn^2Pb und Sn^3Pb fällt, der Beobachtung nach ein specifisches Gewicht =8,6371 besitzt, welches mit dem berechneten =8,6375 so gut wie identisch ist.

(Bemerkenswerth ist es, dafs diese Legirung beinahe zusammenfällt mit der, welche Hr. Prof. Rudberg in seinem Aufsatze, S. 245. des vorigen Bandes dies. Annalen, *chemische Legirung* nennt, weil sie, ohne dafs sich etwas von einem ihrer Bestandtheile abscheidet, aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, und deshalb bei ihrem Erkalten nur eine *einmalige* Verzögerung des Thermometers zeigt. Es verdiente wohl untersucht zu werden, ob diese Legirung, welche nach Prof. Rudberg nahe an Sn^3Pb liegt, wirklich dieselbe sey, welche ihre Bestandtheile unverdichtet enthält. Es darf aber nicht übersehen werden, dafs der letztere Umstand, sobald die Bestandtheile einer Legirung, wie hier das Zinn und das Blei, eine ungleiche Ausdehnung erleiden, nur bei einer gewissen Temperatur eintreten kann, so wie denn überhaupt, selbst wenn die Bestandtheile ein gleiches Ausdehnungsvermögen haben, dennoch die Gröfse der beim Acte der Verbindung stattfindenden Dilation oder Condensation von der Temperatur abhängig bleibt. Bei Hrn. Prof. Kupffer's Versuchen schwankte die Temperatur von 15 bis 21° C. *P.*)

und berichtigt, in den mehrere Physiker, die sich mit dieser Aufgabe beschäftigten, gerathen sind. Sie hatten die Absicht, das specifische Gewicht der auf einen gleichen Zustand, auf den Zustand der Starrheit, zurückgeführten Körper zu bestimmen; allein da ihnen die Körper, welche nicht in diesem Zustande zu erhalten sind, dabei im

---

Amalgame aus Zinn und Quecksilber.

Atomengewichte	Spec. Gewicht bei 26° C.		Verhältnifs beider.	Volumina.	Spec. Gewicht bei 17° C.		Verhältnifs beider.
	beobachtet	berechnet.			beobachtet.	berechnet.	
Sn^3Hg	8,8218	8,7635	1,006632	Sn Hg	10,4729	10,4240	1,00469
Sn^2Hg	9,3185	9,2658	1,005685	$Sn\ Hg^2$	11,4646	11,4603	
Sn Hg	10,3447	10,2946	1,004865	$Sn\ Hg^3$	12,0257	11,9905	1,00294
$Sn\ Hg^2$	11,3816	11,3480	1,002960				

Bei 17° C. ist das specifische Gewicht des Zinns 7,2911, das des Quecksilbers 13,5569. Die Contraction ist Null für die Legirung aus 1 Vol. Sn und 2 Vol. Hg.

Amalgame aus Blei und Quecksilber

bei 17° C.	Specifisch. Gewicht.		Verhältn. beider.
	beobacht.	berechnet.	
1 Vol. Blei und 4 Vol. Quecksilber	13,1581	13,1116	1,00355
1 - - - 3 - - -	13,0397	13,0003	1,00303
1 - - - 2 - - -	12,8648	12,8147	1,00392

Die geringste Contraction erleidet das Amalgam aus einem Volumen Blei und drei Vol. Quecksilber.

Gleich wie das Volumen durch den Act der Verbindung vergröfsert oder verringert wird, so erleidet auch dabei die Ausdehnbarkeit durch die Wärme eine Aenderung. Namentlich ist sie, wie Prof. Kupffer gefunden, bei den Legirungen aus Blei und Quecksilber kleiner, als sie, wenn die Ausdehnbarkeit dieser Metalle ungeändert geblieben wäre, seyn würde.

Was den Schmelzpunkt der Legirungen betrifft, so war er:

beim Blei	334° C.		Sn^3Pb	186° C.
- Zinn	230		Sn^2Pb	196
- Sn^5Pb	194		Sn Pb	241
- Sn^4Pb	189		$Sn\ Pb^3$	289

Die Legirung aus 1 Vol. Blei und 2 Vol. Zinn schmolz bei 194° C. *P.*]

Wege standen, so nahmen sie die Hypothese zu Hülfe, *dafs bei der Vereinigung zweier starren Körper weder Dilatation noch Contraction stattfinde, oder dafs nur der negative Bestandtheil eine solche erleide*, und darnach glaubten sie sich berechtigt, aus den bekannten Dichtigkeiten einer Verbindung und eines ihrer Bestandtheile die Dichtigkeit des anderen Bestandtheils herzuleiten. So leiteten sie die Dichtigkeit des Sauerstoffs im starren Zustande aus der Dichtigkeit eines Metalls und der seines Oxyds ab, die des Chlors auf gleiche Weise, und so fort *).«

»Die obigen Beobachtungen über die Schwefel- und Jodmetalle beweisen nun, dafs man durch eine solche Rechnung nur zu fehlerhaften Resultaten gelangen kann. Da man indefs wegen ihrer geringen Zahl einige Einwürfe gegen die angeführten Beispiele erheben könnte, so habe ich es für zweckmäfsig gehalten, sie auf eine andere Weise zu bestätigen.«

»Zu dem Ende nahm ich das Gesetz, um dessen Bestätigung es hier sich handelt, als wahr an, und suchte zu bestimmen, welche Dichtigkeit für den Sauerstoff und das Chlor sich hienach aus einer grofsen Zahl von Oxyden und Chloriden ergeben würde.«

Die Resultate hievon sind in einer Tafel zusammengestellt, welche zeigt, dafs sich für die Dichtigkeit des Sauerstoffs ungemein verschiedene Zahlen ergeben, die zwischen 1,25 und 5,88 schwanken. Diefs deutet nothwendig auf grofse Dichtigkeitsänderungen, auf Contractionen oder Dilatationen.

Die Chloride geben noch auffallendere Resultate. Es folgt nämlich aus der Dichtigkeit des Chlorkaliums, dafs das Volumen desselben geringer ist als das Volumen des darin

*) Der Verfasser meint damit unstreitig die Versuche von Herapath in den *Philosoph. Magaz. T. LXIV. p.* 321., von denen man in Berzelius Jahresbericht, No. 5. *S.* 52., einen Auszug findet. *P.*

enthaltenen Kaliums; ein Resultat, welches eine enorme Contraction anzeigt, ohne Zweifel in Folge der grofsen Verwandschaft des Chlors zum Kalium.

Man mufs demnach aus diesen Thatsachen schliefsen, dafs der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse noch nicht gestattet sich eine Idee, selbst nur eine annähernd richtige, von der Dichtigkeit derjenigen Körper, im Zustande das Starrheit, zu bilden, die, wie der Sauerstoff und der Chlor, noch nicht in diesen Zustand versetzt worden sind.

X. *Ueber die theoretische Bestimmung der Geschwindigkeit des Schalls, berichtigt nach Hrn. Dulong's neueren Versuchen, und verglichen mit den Resultaten der Beobachtungen der HH. Moll und v. Beek; von Dr. Simons, Assistenten an der Sternwarte zu Utrecht.*

(*Philosoph. Transact. f.* 1830, *pt.* 1. *p.* 209.)

Es ist durch den unvergefslichen Laplace bewiesen worden *), dafs, um durch Rechnung die Geschwindigkeit des Schalls zu erhalten, Newton's ursprünglicher Ausdruck **):

$$V = \sqrt{\frac{g \cdot p}{D}}$$

multiplicirt werden müsse mit dem Verhältnifs zwischen den beiden specifischen Wärmen der Luft unter constantem Druck und unter constantem Volumen. In dieser

*) *Ann. de chim. et de phys. T. III. p.* 238. *T. XXIII. p.* 1. *Mécan. céleste, T. V. p.* 119.

**) *Princip. L. II. prop.* 48.

Formel ist: V die Geschwindigkeit des Schalls, g die Intensität der Schwerkraft, p der atmosphärische Druck, und D die Dichtigkeit des Mittels, in welchem der Schall fortgepflanzt wird, die Dichtigkeit des Quecksilbers dabei $=1$ genommen.

Den Coëfficienten, mit welchem die Newton'sche Formel multiplicirt werden mufs, bestimmte Laplace zuerst aus den Versuchen von Laroche und Bérard *), dann aus denen von Clément und Désormes **), und endlich aus den genaueren Untersuchungen von Gay-Lussac und Welter.

Nach Anbringung dieser Correction wich die berechnete Geschwindigkeit nur wenig von der durch Beobachtung erhaltenen ab. Allein obgleich der Unterschied zwischen Rechnung und Erfahrung nur gering war, so blieb doch die beobachtete Geschwindigkeit beständig gröfser als das Resultat der Rechnung.

Die Genauigkeit, mit der die Versuche über die Geschwindigkeit des Schalles in neuerer Zeit angestellt wurden, führte zu der Vermuthung, dafs einige Elemente der theoretischen Formel einer gröfseren Richtigkeit fähig seyen, der Unterschied zwischen Erfahrung und Rechnung eher einer Mangelhaftigkeit des analytischen Ausdrucks, als einem Fehler in den Beobachtungen zugeschrieben werden müsse.

In einem neueren Bande der *Philosophical Transactions* ***) ist gezeigt worden, dafs des Capitains Parry, in den Polarregionen gemachten Versuche über die Schallgeschwindigkeit zu denselben Schlüssen führen, wie die, welche die HH. Moll und v. Beek unter ganz anderen Umständen anstellten, und diese Uebereinstimmung ha-

*) *Ann. de chim. T. LXXXV. p.* 72.

**) *Journ. de phys. T. LXXXIX. p.* 333.

***) Einen Auszug hievon findet man in dies. Ann. Bd. 90. S. 371.
P.

ben unsere Zweifel an der Richtigkeit einiger Elemente der Rechnung bestätgt.

Ein sehr geschickter Experimentator, Hr. Dulong hat neulich einige Versuche über die specifische Wärme der Gase bekannt gemacht *), bei denen er Laplace's analytische Formel zu Hülfe nimmt. Hrn. Dulong's Schlufsfolge ist diese: Wird die Geschwindigkeit des Schalls in atmosphärischer Luft durch Multiplication der Newton'schen Formel mit der Quadratwurzel aus dem Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen der Luft, unter constantem Druck und unter constantem Volumen, erhalten; so mufs dasselbe Verhältnifs oder der Coëfficient, mit dessen Quadratwurzel die Formel zu multipliciren ist, sich auch aus der beobachteten Geschwindigkeit des Schalles ableiten lassen. Demgemäfs berechnet Hr. Dulong diefs Verhältnifs oder diesen Coëfficienten aus den wirklichen Beobachtungen über die Schallgeschwindigkeit mittelst der Formel:

$$K = \frac{V^2}{\frac{g \cdot P}{D}}$$

in welcher K das Verhältnifs zwischen der specifischen Wärme der Luft unter constantem Druck zu der specifischen Wärme der Luft unter constantem Volumen ist, und V die durch Beobachtung gefundene Geschwindigkeit der Luft.

Der Gegenstand dieses Aufsatzes ist: die Vergleichung der Untersuchungen des Hrn. Dulong mit den Beobachtungen über die Geschwindigkeit des Schalls, welche von den HH. Moll und v. Beek angestellt und in den *Philosoph. Transact.* bekannt gemacht worden sind **).

Die folgende Tafel enthält von diesen Beobachtun-

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XLI. p.* 113. (dies. Ann. Bd. 92 S. 438. *P.*)

**) Siehe dies. Ann. Bd. 81. S. 351. und 469. *P.*

gen nur die, bei denen die Kanonen an beiden Stationen genau zu gleicher Zeit abgefeuert, und die Zeiten zwischen Blitz und Donner an beiden Enden der Standlinie genau beobachtet wurden.

Tag.	No. der Beobachtungen.	Barometerstand p bei 0° C., und corrigirt wegen der Capillarität.	Spannung des Wasserdampfs T.	Temperatur in 100theil. Graden t.	Zeit in Secunden zwischen Blitz und Knall.
1823.					
27. Jun.	1	0,74450	0,0095347	12,08	52,035
	3	455	5474	12,08	51,790
	4	455	4585	12,01	51,695
	5	465	6998	11,94	51,860
	6	455	5347	11,88	51,850
	8	470	4459	11,67	51,950
	9	470	3697	11,60	51,845
	12	475	3697	11,25	51,865
	13	470	2173	11,25	51,945
	17	500	3697	10,47	51,960
	18	505	2173	10,40	52,055
	19	495	2173	10,40	52,025
	23	480	9888	10,28	51,995
	24	470	8364	10,14	51,945
	25	475	8364	10,07	52,020
	26	480	4683	10,00	51,335
28. Jun.	4	830	4638	11,89	52,020
	5	775	3921	11,09	51,525
	6	800	4638	11,53	52,245
	7	820	1763	11,25	52,315
	8	815	1763	10,78	52,215
	9	815	3159	10,42	52,675
	10	835	3921	10,28	51,175
	14	810	1763	10,14	52,445
	15	810	2524	10,42	51,965
	17	815	6206	10,97	51,875
	18	805	6968	10,89	52,240
	19	805	7730	11,12	52,080

Länge der Basis 17669 Meter.

Vermittelst dieser Tafel und der folgenden Angaben wurden die Resultate des Hrn. Dulong mit denen der HH. Moll und v. Beek verglichen.

Das Gewicht eines Kubikcentimeters Quecksilber bei 0° C. beträgt 13,596152 Grm., zufolge der Versuche der HH. Biot und Arago, und der späteren der HH. Dulong und Petit. Das Gewicht eines Kubikcentimeters trockner Luft bei 0° C. und einem Barometerstande von $0^m,760$ ist, nach denselben Beobachtern, 0,001299541 Grammen *).

Ist nun die Intensität der Schwerkraft zu Paris: g', und an dem Orte der Beobachtungen: g, so haben wir für das Gewicht eines Kubikcentimeters trockner Luft unter dem Druck von 760 Millimetern und bei 0° C.

$$0{,}001299541\,\frac{g}{g'}.$$

Unter denselben Umständen ist das Verhältnifs der Dichte der Luft zu der des Quecksilbers:

$$D=\frac{0{,}001299541}{13{,}596152}\cdot\frac{g}{g'}=\frac{1}{10462{,}273}\cdot\frac{g}{g'};$$

Für den Barometerstand p, die Temperatur t^0 C., des Wasserdampfes Spannung T, wird die Dichtigkeit der Luft

$$D'=\frac{p-\frac{3}{8}T}{10462{,}273\times0{,}760(1+0{,}00375\,.\,t)}\cdot\frac{g}{g'},$$

substituirt man diesen Werth von D in der Formel für die Schallgeschwindigkeit, und erwägt man, dafs $g=g'\cdot\frac{g}{g'}$, so haben wir:

$$V=\frac{\sqrt{10462{,}273\times0{,}760(1+0{,}00375\,t)\,p\,.\,g'\frac{g}{g'}}\,.\,\sqrt{K}}{(p-\frac{3}{8}T)\frac{g}{g'}}$$

oder:

$$V=\sqrt{10462{,}273\times0{,}760(1+0{,}00375\,t)\frac{g'p}{p-\frac{3}{8}T}}\,\sqrt{K}$$

*) Biot, *Traité de Phys. T. I. p.* 387. und 402.

Diese Formel zeigt, daſs V unabhängig von der Breite ist, die Schallgeschwindigkeit also nicht direct von der geographischen Lage des Beobachtungsortes afficirt wird.

Aus Borda's Pendelversuchen haben wir die Intensität der Schwerkraft zu Paris, $g' = 9{,}82827$.

Aus der HH. Gay-Lussac und Welter Versuche folgt $K = 1{,}3748$, aus Hrn. Dulong's neueren Untersuchungen aber, $K = 1{,}421$.

Nimmt wan K von den HH. Gay-Lussac und Welter, so ist demnach die Schallgeschwindigkeit:

$$V = \sqrt{9{,}82827 \times 10462{,}273 \times 0{,}760 (1 + 0{,}00375\,t) \frac{p}{p - \frac{3}{8}T}} . \sqrt{1{,}3748}$$

Nimmt man aber K von Hrn. Dulong:

$$V = \sqrt{9{,}82827 \times 10462{,}273 \times 0{,}760 (1 + 0{,}00375\,t) \frac{p}{p - \frac{3}{8}T}} . \sqrt{1{,}421}$$

Bezeichnet man endlich mit V' die Schallgeschwindigkeit bei der Temperatur t und der Spannung T, so wie mit V'' die Schallgeschwindigkeit in trockner Luft bei 0° C., so haben wir:

$$V'' = V' \sqrt{\frac{p - \frac{3}{8}T}{p(1 + 0{,}00375 . t)}}$$

Nach dieser Formel sind die Versuche der HH. Moll und v. Beek berechnet; die Resultate hievon zeigt die folgende Tafel:

	Werth von *K* abgeleitet aus den Beobachtungen der HH. Moll und v. Beek.	Beobachtete Geschwindigkeit reducirt auf 0° C. u. trockne Luft.	Unterschied zwischen der beobachteten, reducirten Geschwindigkeit und der mittleren reducirten Geschwindigkeit.
1823		Met.	Met.
27	1,4065	331,327	— 0,917
	1,3885	329,083	— 3,161
	1,4260	333,497	+ 1,253
	1,4176	332,515	+ 0,271
	1,4186	332,629	+ 0,385
	1,4187	332,634	+ 0,390
	1,4204	332,842	+ 0,598
	1,4211	332,924	+ 0,680
	1,4169	332,424	+ 0,180
	1,4199	332,783	+ 0,539
	1,4154	332,252	+ 0,008
	1,4170	332,444	+ 0,200
	1,4193	332,709	+ 0,465
	1,4228	333,122	+ 0,878
	1,4244	333,067	+ 0,823
	1,4243	333,301	+ 1,057
28.	1,4103	331,652	— 0,592
	1,4415	335,032	+ 2,788
	1,3998	330,605	— 1,539
	1,3961	329,973	— 2,271
	1,4053	331,075	— 1,119
	1,3827	328,386	— 3,858
	1,4622	338,090	+ 6,154
	1,3963	330,004	— 2,240
	1,4207	332,874	+ 0,630
	1,4226	333,094	+ 0,850
	1,4031	330,808	— 1,436
	1,4106	331,682	— 0,562
	1,4152	332,244	

Resultaten der Beobachtung überein-
stim... die Unterschiede zwischen der beob-
ach...gen, wenn man *K* von Hrn. Dulong
nim...s Dulong's Arbeiten die Berechnung
der ...fs die noch vorhandenen Unterschiede
zw... Fehlern so verwickelter Beobachtungen
her...

XI. *Vorläufige Resultate einer Untersuchung über die latente Wärme des flüssigen Zinns und Blei's; von F. Rudberg.*

(*Kongl. Vetensk. Acad. Handling. p.* 1829, *pag.* 157. Wiewohl der Verfasser diese Untersuchung, von der ein Theil bereits im vorigen Bande dieser Annalen, S. 240., mitgetheilt wurde, nur als eine vorläufige betrachtet wissen will, so scheint sie mir doch schon im gegenwärtigen Zustande mehr als hinreichend von Interesse zu seyn, um sie den Lesern dieser Zeitschrift vorzulegen. *P.*)

Aufser dem Interesse, welches die Bestimmung des numerischen Werths eines so merkwürdigen Elements, wie die specifische Wärme der Körper, an sich besitzt, ist eine Untersuchung hierüber noch von besonderer Wichtigkeit geworden, seitdem Dulong und Petit entdeckt haben, dafs die specifische Wärme der Körper zu deren Atomengewichten in einem einfachen Verhältnisse steht *).

*) Der von Dulong und Petit als Resultat ihrer schönen Arbeit: *sur quelques points importans de la théorie de la chaleur* aufgestellte Satz, dafs bei den einfachen Körpern im Zustande der Starrheit die specifischen Wärmen sich umgekehrt wie die Atomengewichte verhalten, hat und nicht mit Unrecht ein so bedeutendes Ansehen erlangt, dafs es gewagt scheinen kann, einige Zweifel an seiner vollen Richtigkeit zu äufsern. Dessen ungeachtet kann ich nicht umhin, hier die Gründe anzuführen und der Beurtheilung der Physiker anheimzustellen, welche mich schon seit längerer Zeit veranlafst haben, denselben nur für eine Annäherung zur Wahrheit zu halten. Erstlich ändert sich, wenn auch nur im geringen Grade, das Verhältnifs zwischen den specifischen Wärmen der starren Körper, vermöge der ungleichen Ausdehnungscoëfficienten derselben, mit der Temperatur, während das Verhältnifs zwischen den Atomengewichten beständig, von der Temperatur unabhängig ist. Das Product aus den specifischen Wärmen in die Atomengewichte kann demnach bei starren Körpern kein ganz unveränderliches seyn, was es doch, dem aufgestellten Satze gemäfs, seyn müfste. Zweitens haben es noch die neueren Versuche von Dulong (dies. Ann. Bd 92. S. 471.) bestätigt, dafs

Es stellt sich dadurch von selbst die Frage, ob nicht auch ein ähnliches einfaches Verhältnifs zwischen der latenten Wärme und den Atomengewichten stattfinde.

Der einzige flüssige Körper, von dem man mit einiger Sicherheit die latente Wärme kennt, ist das Was-

für die einfachen Gase, sowohl bei constantem und gleichem Volumen, als auch unter constantem und gleichem Druck, die specifischen Wärmen gleich sind, d. h. bei gleichen Gewichtsmengen dieser Gase sich umgekehrt wie die Dichtigkeiten oder Atomengewichte derselben verhalten. Da der Ausdehnungscoëfficient für alle Gase derselbe ist, so wird das Verhältnifs zwischen ihren specifischen Wärmen durch Temperaturänderungen nicht geändert (eben so wenig wie durch Druckänderungen, sobald sie nur für alle Gase gleich sind), und folglich ist das Product aus den specifischen Wärmen in die Atomengewichte für die einfachen Gase wirklich constant. Hier ist also der von Dulong und Petit aufgestellte Satz in aller Strenge richtig, und, wenn sich diefs nicht bezweifeln läfst, so kann meiner Meinung nach dieser Satz, auch abgesehen von dem schon genannten Grund, in Bezug auf die starren Körper nur dann als Ausdruck des wahren Gesetzes angesehn werden, wenn es erwiesen wäre, dafs das Verhältnifs zwischen den Dichtigkeiten im starren und gasigen Zustand bei jedem Körper dasselbe sey. Letzteres ist aber gewifs nicht der Fall; denn man braucht nur die specifischen Gewichte des Jods und des Quecksilbers in beiden Aggregatzuständen mit einander zu vergleichen, um sich zu überzeugen, wenn man die Analogie, welche eine grofse Anzahl zusammengesetzter Körper darbietet, für noch nicht beweisend genug halten sollte, dafs es einfache Körper giebt, die beim Uebergange aus dem starren in den gasigen Zustand ein mehrfach gröfseres Volumen als andere Körper dieser Art einnehmen. Da es mir nothwendig scheint, dafs eine Volumensverschiedenheit mit einer entsprechenden Verschiedenheit in der specifischen Wärme verknüpft seyn mufs, und demgemäfs z. B. die specifischen Wärmen zweier Körper, die für den gasigen Zustand gleich wären, für den starren Zustand nur Multipla von einander seyn könnten; so glaube ich auch, dafs der von Dulong und Petit aufgestellte Satz nicht mit Sicherheit zur Lösung der für die Chemie so wichtigen Aufgabe gebraucht werden kann, welches Multiplum oder Submultiplum einer durch Versuche gefundenen Zahl als wahres Atomengewicht eines Körpers zu betrachten sey. *P.*

ser. Als mittleres Resultat mehrerer hierüber angestellter Versuche hat sich bekanntlich ergeben, dafs ein Gewichtstheil Eis von 0°, wenn er ohne Temperaturerhöhung flüssig werden soll, so viel Wärme erfordert, als nöthig ist, um 75 Gewichtstheile Wasser von 0° bis 1° C. zu erwärmen. Black, welcher zuerst die merkwürdige Eigenschaft entdeckte, dafs Körper beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen, oder aus dem flüssigen in den gasigen Zustand eine bedeutende Menge Wärme aufnehmen, welche nicht auf das Thermometer wirkt, hat indefs auch die latente Wärme beim fliefsenden Zinn und Wachs untersucht. Er fand, dafs ein Gewichtstheil flüssigen Zinns beim Uebergang in den starren Zustand so viel Wärme abgiebt, als nöthig ist, um 277,77 Gewichtstheile Wasser in ihrer Temperatur von 0° bis 1° zu erhöhen; und dafs ein Gewichtstheil Wachs beim Erstarren eine Wärmemenge entbindet, welche dieselbe Temperaturerhöhung in 97,22 Gewichtstheilen Wasser hervorbringt. Von diesen Resultaten ist aber das erstere ganz unrichtig, weil die latente Wärme des flüssigen Zinns statt 277 nur etwa 13 beträgt, also ungefähr 20 Mal geringer ist, als sie von Black gefunden wurde.

Die Untersuchung, welche ich vorgenommen habe, betrifft die latente Wärme der flüssigen, leicht schmelzbaren Metalle und deren Legirungen. Obgleich ich beabsichtige, alle meine hierüber angestellten Versuche mit vollkommneren Instrumenten, als die bisher von mir angewandten, zu wiederholen, und dieserhalb hoffe, den numerischen Werthen in Zukunft eine gröfsere Genauigkeit zu geben, so bin ich doch veranlafst, vor der Hand einige meiner Resultate bekannt zu machen, vor allem die über die flüssigen Metalllegirungen, welche in gewisser Hinsicht eine besondere Aufmerksamkeit verdienen.

Black hat sich bei seinen Untersuchungen der Methode des Vermischens bedient. Er gofs das flüssige Zinn in Wasser, und suchte aus dem Temperaturmaximum,

welches das Wasser hiedurch erlangte, die latente Wärm
des flüssigen Zinns zu bestimmen. Man sieht aber leich
dafs man bei dieser Methode den gröbsten Fehlern au
gesetzt ist. Fürs Erste ist es offenbar aufserordentlic
schwer, wenn nicht gar unmöglich, zu verhindern, da
das flüssige Zinn keine höhere Temperatur habe, als ge
rade seinem Schmelzpunkt entspricht. Wäre nämlich di
Wärmemenge, welche ein Gewicht Zinn $=m$ im flüss
gen Zustande beim Erkalten zur Erstarrungs-Temperatu
entbindet, $=Am$, die latente Wärme $=Lm$, und di
Wärmemenge, welche beim Erkalten, im starren Zustand
von der Erstarrungs-Temperatur bis zur Vermischungs
Temperatur frei wird $=Bm$; so würde die gesammt
Wärmemenge, welche das flüssige Zinn abgiebt:

$$=m(A+L+B).$$

Nimmt man nun an, diese Quantität könnte aus de
Temperatur, welche die gegebene Wassermasse nach den
Hineingiefsen des Zinns erlangt, bestimmt werden, was
wegen des nothwendig sich bildenden und davongehen-
den Wassergases, auch abgesehen von den gewöhnlichen
Fehlerquellen bei der Vermischungsmethode, sich nicht
mit einiger Genauigkeit bewerkstelligen läfst, so würde
man, wenn diese Gröfse mit S bezeichnet wird, haben:

$$L=\frac{S}{m}-A-B.$$

Um also den Werth von L zu erhalten, müfsten A
und B bekannt seyn; aber wie lassen sich diese Gröfsen
bestimmen? Ueberdiefs ist zwar durch **Dulong** und
Petit's Versuchen für niedere Temperaturen die speci-
fische Wärme der meisten Körper mit Genauigkeit be-
stimmt, auch für einige Körper die Variation derselben
bei höheren Temperaturen ermittelt; allein dennoch bleibt
der hiedurch annähernd bestimmte Werth von B höchst
unsicher, weil der Abstand zwischen den Temperaturen
des Schmelzens und der Vermischung bei dem Versuch
noth-

nothwendig bedeutend grofs ausfallen mufs; wenn c die specifische Wärme bei der Temperatur t ist, wird der Werth von $B = \int c\,dt$, genommen zwischen jenen beiden Temperaturen als Gränzen. Dieser Umstand allein, um nicht noch mehrere zu nennen, bewirkt, dafs die Vermischungsmethode nothwendig zu höchst unsicheren Resultaten führt, sobald es sich darum handelt, die latente Wärme solcher Körper zu bestimmen, deren Schmelzpunkt so hoch liegt, wie der des Zinns und Blei's.

[Der Verfasser schreitet nun zur Auseinandersetzung der von ihm angewandten Methode, die wir hier übergehen, da sie bereits im vorigen Bande der Annalen, S. 241 beschrieben ist.]

Mittelst des in der flüssigen Masse stehenden Thermometers und einer genauen Secundenuhr wird beobachtet, welche Zeit zum Abkühlen für je zehn Grade nöthig ist. Für die zehn Grade, innerhalb welcher die Erstarrungs-Temperatur liegt, wird diese Zeit natürlicherweise bedeutend grofs, weil hier die gesammte latente Wärme des Metalles fortgehen mufs. Vergleicht man nun diese Zeit mit der Zeit, welche der Tiegel, wenn er mit Quecksilber gefüllt ist, zum Erkalten um dieselben zehn Grade nöthig hat, so kann man, da die specifische Wärme des Quecksilbers, selbst für höhere Temperaturen, aus Dulong und Petit's Versuchen bekannt, folglich dessen wirklicher Wärmeverlust angebbar ist, mit ziemlicher Sicherheit die Menge der latenten Wärme des anderen Metalles bestimmen. Denn da der Tiegel in einem Raume hängt, dessen Temperatur unveränderlich 0° bleibt, und in beiden Fällen sowohl die Differenz zwischen der Temperatur des Tiegels und des Raumes als auch das Strahlungsvermögen des Tiegels gleich ist, so müssen die fortgegangenen Wärmequantitäten sich wie die dazu erforderlichen Zeiten verhalten.

Ist nun des Quecksilbers Masse $= m$, dessen specifische Wärme in der Nähe der Erstarrungs-Temperatur

des andern Metalls $=c'$, so ist dessen Wärmeverlust beim Erkalten während der in der Nähe dieser Temperatur liegenden zehn Grade $=10mc'$. Das andere Metall verliert nicht nur seine latente Wärme, sondern auch die Wärme, welche es beim Erkalten um die genannten zehn Grade abgiebt. Ist folglich dessen Masse $=$M, dessen latente Wärme, für die Gewichtseinheit, $=L$, und dessen specifische Wärme bei der Erstarrungs-Temperatur $=c$, so wird sein Wärmeverlust $=M(L+10\ C.)$. Ist ferner die Zeit, welche zum Sinken des Thermometers um 10 Grade erfordert wird, wenn Quecksilber den Tiegel füllt, $=t$, und, wenn das andere Metall ihn füllt, $=T$, so wird:

$$M(L+10\ C):10mc'=T:t,$$

oder, wenn man auch auf des Tiegels Wärmeverlust Rücksicht nimmt, und dessen Masse mit μ, dessen specifische Wärme mit c'' bezeichnet:

$$M(L+10C)+10\mu c'':10(mc'+\mu c'')=T:t,$$

woraus:

$$L=\frac{10(mc'+\mu c'')T}{\mathrm{M}t}-10\left(C+\frac{\mu}{\mathrm{M}}c''\right)$$

Diese Formel ist zwar nicht vollkommen richtig, weil, wenn der Tiegel mit Quecksilber gefüllt ist, die Temperatur während der ganzen Zeit t fortwährend sinkt, wogegen sie, wenn das andere Metall den Tiegel füllt, während des gröfsten Theils der Zeit T unverändert bleibt; handelt es sich aber nur um die Zeit des Erkaltens um zehn Grade, und ist der Temperaturüberschufs so hoch wie für das Zinn, nämlich 230°, oder wie für das Blei, nämlich 330°, so bringt ein Fehler in dieser Formel keinen grofsen Fehler in dem berechneten Werth von L hervor.

Von den in die Formel eingehenden Gröfsen sind m, M und T sehr grofse Zahlen, so dafs ein Fehler, welcher bei den zu ihrer Bestimmung nöthigen Beobachtungen begangen wird, keinen grofsen Einflufs hat. Das

Gegentheil findet bei der Zeit t statt, welche höchst gering ist, und sich folglich schwer mit der erforderlichen Schärfe bestimmen läſst. Wenn die Zeit T sich auf mehrere Hunderte von Secunden beläuft, ist t nur noch so gering, daſs bei dem Werthe derselben ein Irrthum von einer halben Secunde von gröſserer Bedeutung ist, als ein Fehler von mehreren ganzen Secunden beim Werthe der ersten Zeit. Diese Zeitbestimmungen können nun aus zweierlei Ursachen fehlerhaft werden, einmal durch eine unrichtige Schätzung der Unterabtheilungen der Secunde an der angewandten Secundenuhr, und dann besonders dadurch, daſs man nicht den rechten Augenblick beobachtet, wann die Quecksilbersäule in dem Thermometer durch den mit Diamant auf der Glasröhre gezogenen Gradstrich geht. Da es schwierig ist, bei dem beständigen Fallen des Thermometers eine Parallaxe beim Ablesen zu vermeiden, so verfällt man leicht in den letzten Fehler. Es ist deshalb meine Absicht, diese Beobachtungen mittelst eines zarteren und genauer getheilten Thermometers zu wiederholen, wodurch, so wie durch eine verbesserte Beobachtungsweise, ich dann genauere Resultate zu erlangen hoffe. Die numerischen Werthe der latenten Wärme des Zinns und Bleis, welche aus meinen jetzigen Versuchen berechnet sind, dürfen deshalb nur als annähernd richtig betrachtet werden, weil sie möglicherweise um ein Paar Einheiten in der ersten Decimale fehlerhaft seyn können.

Aus der folgenden Tafel, welche nach den Mittelresultaten mehrerer Versuche die Erkaltungszeiten für das Quecksilber, Zinn und Blei enthält, kann man nun die latente Wärme der beiden letzten Metalle berechnen. Das Gewicht des Quecksilbers war 421,16 Grm., das des Bleis =372,05, und das des Zinks =252,97 Grm.

Erkaltungszeiten des Quecksilbers, Bleis und Zinns für je zehn Grade des Centesimalthermometers.

Thermometer.	Quecksilber.	Blei.	Zinn.
350° C.			
40			
30	11″	12″	
20	12	171	
10	13	16,5	
300	14 ,5	15	
290	15	15	14″
80	16	16 +	16
70	18 −	17 −	17 +
60	19 +	17 ,5	19
50	20 ,5	19 −	20
40	21	20	22
30	24	22	23 +
20	24 ,5	23 +	560
10	27	25	33
200	28 ,5	27	33
190	32 ,5	31	35
80	36 +	34	38
70	39		40
60	39		43 +
50	45 ,5		50 −
40	48 ,5		52

Die Zeit, welche das, bei 228° C. erstarrende Zinn gebraucht, um von 230° bis 220° zu erkalten, ist nach dieser Tafel, wie man sieht, $T = 560''$; und die Zeit für das Erkalten des Quecksilbers um dieselben zehn Grade, oder $t = 24'',5$. Wenn man nun, da der Tiegel nur einige wenige Gramme wog, den Wärmeverlust desselben als unbedeutend aufser Acht läfst in dem Werth von L, so wird:

$$L = 10 \,.\, c' \frac{m\,T}{M\,t} - 10\,C.$$

Es bleiben folglich noch zu bestimmen der Werth von c' und C. Was den ersteren betrifft, so ist er leicht aus Dulong's und Petit's Beobachtungen zu berechnen,

nach denen die specifische Wärme des Quecksilbers im Mittel ist: zwischen 0° und 300° = 0,035, und zwischen 0° und 100° = 0,033; denn, wenn τ die Temperatur, und $\int c' d\tau$, genommen zwischen 0° und τ^0, $=K$ ist, so kann man annähernd annehmen:

$$K = A\tau + B\tau^2$$

oder, nach den eben genannten Beobachtungen:

$$K = 0{,}032 \,.\, \tau + 0{,}00001 \,.\, \tau^2.$$

Der Werth von K, wenn $\tau = 230$, ist $= 7{,}889$, und wenn $\tau = 200$, ist $K = 7{,}524$; also ist der Unterschied oder $10c' = 0{,}365$. Daraus folgt, dafs ein Gewichtstheil Quecksilber beim Erkalten von 230 bis 220 so viel Wärme abgiebt, als nöthig ist, um 0,365 Gewichtstheile Wasser von 0° bis 1° zu erwärmen.

Was die specifische Wärme des Zinns in der Nähe seiner Erstarrungs-Temperatur betrifft, so kann sie nicht recht sicher bestimmt werden. Nach Dulong's Versuchen ist indefs die specifische Wärme des Zinns bei niederen Temperaturen = 0,0514, und als Annäherung zur Wahrheit kann man annehmen, dafs sie von niederen zu höheren Temperaturen in demselben Verhältnisse wachse, als die specifische Wärme des Quecksilbers, obgleich man dadurch einen Werth erhält, welcher, wegen der bedeutenden Volumensverringerung, die in der Nähe der Erstarrungs-Temperatur stattfindet, wahrscheinlich zu klein ist. Hienach wird $c = 0{,}0586$. Substituirt man diesen Werth in dem von L, so bekommt man:

$$L = 13{,}314,$$

d. h. *ein Gewichtstheil flüssigen Zinns enthält so viel latente Wärme, als erforderlich ist, um* 13,314 *Gewichtstheile Wasser in ihrer Temperatur von* 0° *auf* 1° *zu bringen.*

Für das Blei, welches bei 325° erstarrt, ist M = 372,05 Grammen und die Zeit $T = 171''$, dagegen der entsprechende Werth für das Quecksilber oder $t = 12''$. Berechnet man nun den Werth von K, so findet man, für $\tau = 330°$,

$K = 11{,}649$, und, für $\tau = 320^{\circ}$, $K = 11{,}264$; der Unterschied ist also $= 0{,}385$, woraus folgt, dafs ein Gewichtstheil Quecksilber beim Erkalten von 330° auf 320° eine Wärmemenge verliert, welche 0,385 Gewichtstheile Wasser von 0° auf die Temperatur 1° bringen würde. Durch eine ähnliche Berechnungsweise, wie für das Zinn, findet man, aus der specifischen Wärme des Blei's für niedere Temperaturen, nämlich 0,0293, die specifische Wärme des Blei's für ungefähr 325° gleich 0,0352, also ist $10c = 0{,}352$. Substituirt man diesen Werth, so erhält man:

$$L = 5{,}858,$$

d. h. *ein Gewichtstheil flüssigen Blei's enthält eine solche Wärmemenge latent, als hinreicht* 5,858 *Gewichtstheile Wasser in der Temperatur von* 0° *auf* 1° *zu erhöhen.*

Fafst man demnach die Resultate zusammen, so hat man die folgende Tafel:

	Absolute latente	Relative Wärme.
Wasser	75,000	1,0000
Zinn	13,314	0,1775
Blei	5,858	0,0781

Bei den Angaben der zweiten Columne ist die specifische Wärme des Wassers zur Einheit genommen.

Wie schon vorher gesagt, dürfen diese Werthe nur als Annäherungen zur Wahrheit betrachtet werden. Wahrscheinlich sind sie etwas zu grofs. Die Unsicherheit, mit der sie behaftet sind, mufs hauptsächlich der Schwierigkeit, beim Quecksilber die Erkaltungszeiten genau zu beobachten, zugeschrieben werden. Man würde diesen Uebelstand beträchtlich verringern, wenn man eine Methode besäfse, nach dem von Dulong und Petit entdeckten Erkaltungsgesetz aus den gesammten 20 Beobachtungen, welche bei dem Erkalten des Quecksilbers von 340° bis 140° angestellt worden sind, den wahrscheinlichsten Werth der auf gegenwärtige Aufgabe sich bezie-

henden Erkaltungszeiten, nämlich der Zeit von 330° bis 320° und der Zeit von 230° auf 220°, zu berechnen. In Ermanglung einer solchen Methode aber muſs man andere Beobachtungsweisen aufsuchen, damit die directen Beobachtungen schärfer werden.

XII. *Tafel über die Dichtigkeit und das Volumen des Wassers von 0° bis 100° C., nach Hällströms Formel berechnet;*

von R. Markiewicz.

Prof. der Physik an der Universität zu Cracau.

Temperat.	Dichtigkeit.	Volumen.	Temper.	Dichtigkeit.	Volumen.
0° C.	1	1	24	0,997 7077	1,002 2976
1	1,000 0466	0,999 9536	25	0,997 4666	1,002 5398
2	1,000 0799	0,999 9202	26	0,997 2146	1,002 7932
3	1,000 1004	0,999 8996	27	0,996 9518	1,003 0575
4	1,000 10817	0,999 8918	28	0,996 6783	1,003 3328
4,1	1,000 10824	0,999 89177	29	0,996 3941	1,003 6189
5	1,000 1032	0,999 8968	30	0,996 0993	1,003 9160
6	1,000 0856	0,999 9144	31	0,995 7941	1,004 2337
7	1,000 0555	0,999 9445	32	0,995 6053	1,004 4131
8	1,000 0129	0,999 9872	33	0,995 1527	1,004 6699
9	0,999 9579	1,000 0421	34	0,994 8166	1,005 2101
10	0,999 8906	1,000 1094	35	0,994 4706	1,005 5601
11	0,999 8112	1,000 1888	36	0,994 1142	1,005 9206
12	0,999 7196	1,000 2804	37	0,993 7480	1,006 2903
13	0,999 6160	1,000 3841	38	0,993 3721	1,006 6721
14	0,999 5005	1,000 4997	39	0,992 9863	1,007 0632
15	0,999 3731	1,000 6273	40	0,992 5910	1,007 4643
16	0,999 2340	1,000 7666	41	0,992 1958	1,007 8656
17	0,999 0832	1,000 9176	42	0,991 7721	1,008 3004
18	0,998 9207	1,001 0805	43	0,991 6447	1,008 4358
19	0,998 7468	1,001 2548	44	0,990 9138	1,009 1694
20	0,998 5615	1,001 4406	45	0,990 4712	1,009 6207
21	0,998 3648	1,001 6379	46	0,990 0196	1,010 0810
22	0,998 1569	1,001 8465	47	0,989 5587	1,010 5515
23	0,997 9379	1,002 0664	48	0,989 0890	1,011 0313

Temperatur.	Dichtigkeit.	Volumen.	Temperat.	Dichtigkeit.	Volumen.
49° C.	0,988 7164	1,011 4124	75	0,973 3229	1,027 4083
50	0,988 1227	1,012 0201	76	0,972 6352	1,028 1347
51	0,987 6255	1,012 5295	77	0,971 9438	1,028 8661
52	0,987 1216	1,013 0464	78	0,971 2446	1,029 6066
53	0,986 5592	1,013 6239	79	0,970 5392	1,030 3551
54	0,986 0861	1,014 1102	80	0,969 8275	1,031 1112
55	0,985 5503	1,014 6615	81	0,969 1096	1,031 8750
56	0,985 0173	1,015 2106	82	0,968 3757	1,032 6571
57	0,984 4792	1,015 7655	83	0,967 6559	1,033 4252
58	0,983 9156	1,016 3470	84	0,966 9160	1,034 2159
59	0,983 3526	1,016 9292	85	0,966 1788	1,035 0051
60	0,982 7816	1,017 5201	86	0,965 5415	1,035 6883
61	0,982 2029	1,018 1194	87	0,964 6791	1,036 6141
62	0,981 6263	1,018 7176	88	0,963 9206	1,037 3261
63	0,981 0137	1,019 3537	89	0,963 1569	1,038 2524
64	0,980 4203	1,019 9707	90	0,962 3877	1,039 0823
65	0,979 8108	1,020 6052	91	0,961 6134	1,039 9189
66	0,979 1941	1,021 2501	92	0,960 8339	1,040 7626
67	0,978 5699	1,021 8994	93	0,960 0492	1,041 6133
68	0,977 9392	1,022 5585	94	0,959 2587	1,042 4716
69	0,977 2999	1,023 1250	95	0,958 4651	1,043 3348
70	0,976 6543	1,023 8832	96	0,957 6658	1,044 2561
71	0,976 0017	1,024 5884	97	0,956 8618	1,045 1875
72	0,975 3297	1,025 2943	98	0,956 0530	1,045 9671
73	0,974 6630	1,025 9956	99	0,955 2889	1,046 8037
74	0,974 0026	1,026 6912	100	0,954 4219	1,047 7546

Der Unterschied zwischen dem Volumen bei 0° und 100° C. ist $=\frac{1}{20,92}$ des Volumens bei 0°; der Unterschied zwischen dem Volumen bei +4°,1 und 100 C. ist $=\frac{1}{21,89}$ des Volumens bei 4°,1 C. *).

*) Wegen Hällström's Formel sehe man diese Annal. Bd. 77. S. 166. *P.*

Digitized by Google

XIII. *Ueber das metallische Radical der Magnesia; von* Justus Liebig.

Bussy hat in dem *Journal de chim. med., Mars* 1830, *p.* 141. *), die Eigenschaften des Magnesiums beschrieben, welches er durch Behandlung des Chlormagnesiums mit Kalium dargestellt hatte. Das Verhalten und die Eigenschaften dieses Metalls schienen mir so ungewöhnlich zu seyn, dafs ich bewogen wurde seine Versuche zu wiederholen.

Bussy hat das Chlormagnesium auf die Weise erhalten, dafs er über ein glühendes Gemenge von Magnesia mit Kohle Chlorgas leitete. Man kann es sich aber viel bequemer verschaffen, wenn man gleiche Theile salzsaure Magnesia und Salmiak abdampft, und das trockne Gemenge nach und nach in einen glühenden Platintiegel trägt, in welchem man fortfährt es zu erhitzen, bis aller Salmiak vertrieben ist und das Ganze ruhig fliefst.

Man erhält eine weifse, durchscheinende blättrigkrystallinische Masse von Chlormagnesium, welche viele Aehnlichkeit mit reinem Glimmer hat.

Man bringt auf den Boden einer geraden Glasröhre, welche 3 bis 4 Lin. im Durchmesser hat, 10 bis 20 erbsengrofse Kugeln Kalium, auf dieses bringt man in groben Stücken das Chlormagnesium, erhitzt das letztere zwischen Kohlen, bis zum angehenden Schmelzen, und läfst nun das flüssig gewordene Kalium durch Neigen der Röhre durch das Chlormagnesium hindurchlaufen. Das Chlormagnesium wird mit Lichtentwicklung reducirt. Behandelt man nun die erkaltete Masse mit Wasser, so sammeln sich auf dem Boden des Gefäfses eine Menge kleiner Metallkugeln, welche silberweifs, sehr glänzend und hart sind; sie lassen sich hämmern und feilen, und sind

*) Man sehe auch diese Ann. Bd. 94. S. 140. P.

in kaltem und heifsem Wasser unveränderlich. Mit Chlorkalium gemengt und in einem Schmelztiegel erhitzt, lassen sich mehrere Kugeln zusammenschmelzen und vereinigen, bei einer Temperatur, welche mir nicht höher als der Schmelzpunkt von reinem Silber zu seyn schien.

In verdünnter Essigsäure löst sich dieses Metall in der Kälte ohne den geringsten Rückstand und unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; die Auflösung enthält aufser Magnesia kein fremdes Metalloxyd. Mit Salpetersäure entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur viel Salpetergas, und mit concentrirter Schwefelsäure schweflige Säure.

Bei dem Erhitzen in der Luft und im Sauerstoffgase verbrennt das Metall bei einer Temperatur, in welcher Bouteillenglas weich wird, mit dem lebhaftesten Glanze; der innere Theil des Gefäfses wird mit Magnesia überzogen, und an der Stelle wo das Metall lag bemerkt man einen tiefschwarzen Fleck, welcher mir Silicium zu seyn schien, da er sich durch Kochen mit Säuren nicht hinwegnehmen liefs.

Mit Schwefel liefs sich das Metall im Schmelzen nicht vereinigen; im Chlorgas entzündet es sich.

Die schwefelsaure Auflösung des Metalls giebt beim Verdunsten Krystalle von reinem Bittersalz. Die Bekanntmachung dieser Versuche schien mir nur aus dem Grunde von Interesse zu seyn, weil sie die Existenz eines Metalls zu bestätigen vermögen, dessen Eigenschaften die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen hat.

XIV. *Von den Wirkungen der thierischen Kohle auf verschiedene Lösungen; von Hrn.* T h o m a s G r a h a m.

(*Quarterly Journ. of Science N. S. No. IX. p.* 120.)

Die Eigenschaft der thierischen Kohle, gewisse Substanzen aus Lösungen fortzunehmen, ist besonders bei Farbestoffen pflänzlichen und thierischen Ursprungs untersucht worden. Wie bekannt, gehört diese Kraft alleinig der Kohle an, denn sie entfärbt nicht nur ohne die erdigen Substanzen und den Stickstoff, welche in dem Beinschwarz enthalten sind, sondern diese vermögen es auch für sich allein nicht. Jedoch erhöhen diese erdigen und salzigen Substanzen das Entfärbungsvermögen der Kohle aufserordentlich, indem sie deren Zusammensintern beim Glühen verhindern, sie poröse machen und ungemein fein zertheilen. Die glänzende harte Kohle, welche man durch Glühen von getrocknetem Blut bekommt, besitzt keine entfärbende Kraft; mischt man aber das getrocknete Blut, wie es bei Bereitung des Kaliumeisencyanürs geschieht, vor dem Glühen mit kohlensaurem Kali, so bekommt man eine Kohle, die, nachdem das Alkali ausgewaschen ist, auf's allerkräftigste entfärbt. Eine sehr starke Hitze zerstört dagegen die entfärbende Kraft des Beinschwarzes gänzlich.

Die färbenden Stoffe werden von der Kohle nicht zerstört oder zersetzt, sondern nur aus der Lösung niedergeschlagen und mit der Kohle verbunden, daher sie sich dann auch durch kräftigere Lösemittel wieder von der Kohle ausziehen lassen.

Das Entfärbungsvermögen der Kohle wurde im Jahre 1791 von L o w i t z an der Holzkohle entdeckt. G u i l b e r t beobachtete, dafs die Holzkohle an entfärbender

Kraft gewinne, wenn man sie im feuchten Zustande längere Zeit den Sonnenstrahlen aussetze. Im Jahre 1810 entdeckte Figuier, Professor der Chemie in Montpellier, dafs die thierische Kohle in weit höherem Grade entfärbend wirke. Nach kurzer Zeit wurde sie von den französischen Zuckersiedern in sehr ausgedehntem Maafsstabe zum Klären der Syrupe gebraucht. Man kocht den rohen Zucker zehn Minuten lang mit einem Sechstel seines Gewichts an Beinschwarz, scheidet dann dieses und die Unreinigkeiten durch Filtriren ab, und filtrirt darauf den Syrup noch einmal, um die wenige Kohle abzuscheiden, die beim ersten Male mit durchgegangen ist. Im *Journ. de Pharmacie, T. IV. p.* 301., befindet sich von Hrn. Cadet de Gassicourt eine sehr klare Beschreibung der Bereitungsweise des Beinschwarz, und in demselben Werk, *T. VIII. p.* 257., eine vortreffliche Abhandlung von Hrn. Bussy über die Kohle als entfärbende Substanz, welche von der pharmaceutischen Gesellschaft zu Paris gekrönt wurde, und alles bis dahin Bekannte über diesen Gegenstand enthält. Ihr folgte eine andere Abhandlung über denselben Gegenstand von Hrn. Payen, welcher der zweite Preis zuerkannt wurde.

Die Wirkung der thierischen Kohle ist jedoch bisher nur in Bezug auf die Entfernung von Farbstoffen untersucht. Bestimmtere Resultate lassen sich von Lösungen von Salzen und andern chemischen Verbindungen, deren Zusammensetzung bekannt ist, erwarten. Diese Untersuchung ist auch in sofern von Interesse, als sie vielleicht einigermafsen erklärt, in welchem Zustande die Substanzen in gewöhnlichen Lösungen, z. B. die Salze in Wasser, vorhanden sind, worauf die Lehre von den bestimmten Verhältnissen ganz unanwendbar zu seyn scheint. Wenn ein starrer Körper, wie die Kohle, eine solche Verbindung zerstört und das Salz, an seine Oberfläche bindend, mit niederreifst, so dürfen wir schliefsen, dafs zwischen der Verbindung des Salzes mit dem Wasser und

der Verbindung des Salzes mit der Kohle eine Analogie vorhanden ist, und dafs die erstere, wie die letztere, gewissermafsen einen mechanischen Charakter besitzt.

Dieselbe Eigenschaft, obgleich nicht in so hohem Grade, besitzen auch andere starre Körper im Zustande grofser Zertheilung; und man mufs daher bei analytischen Untersuchungen gegen sie auf seiner Hut seyn, da dadurch in einigen Fällen das Gewicht der Niederschläge vermehrt werden kann.

Die thierische Kohle, welche zu den folgenden Versuchen angewandt wurde, war aus gewöhnlichem Beinschwarz bereitet, durch Auskochen mit Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser, bis diefs geschmacklos ablief. Es blieben, nach Ausziehung der Erdsalze, nicht mehr als zehn bis zwölf Procent von der Kohle zurück. Beim Verbrennen liefs diese Kohle ungefähr ein Zwölftel ihres ursprünglichen Gewichts einer grauen Asche zurück, welche in Wasser und Säuren unlöslich war, und fast ganz aus Kieselerde bestand. Ein Gewichtstheil von Kohle, die auf diese Weise bereitet worden, entfärbt, wie Hr. Bussy gefunden, nicht stärker als anderthalb Gewichtstheile vom ursprünglichen Beinschwarz.

Bei meinen Versuchen fand ich zunächst, dafs die so zubereitete Kohle, selbst in grofsem Ueberschufs angewandt, in gewöhnlichen Temperaturen keine Wirkung auf eine gesättigte Kochsalzauflösung ausübe. Es war immer so viel Salz in der Lösung geblieben, als das Wasser bei der niedrigsten Temperatur, die während des Versuchs geherrscht hatte, gelöst enthalten könnte.

Eine Lösung von basisch-salpetersaurem Bleioxyd (*nitrate*), die anhaltend mit Kohle geschüttelt und von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron geprüft wurde, gab am ersten Tage einen deutlichen Niederschlag, am zweiten einen viel undeutlicheren, und am dritten kaum noch eine Spur. Beim Erhitzen des Wassers wurde das von der Kohle niedergeschlagene salpetersaure Blei zum Theil

wieder aufgelöst, so dafs mit kohlensaurem Natron und Schwefelwasserstoff reichliche Niederschläge entstanden.

Das salpetersaure Bleioxyd (*dinitrate*), welches löslich ist, wurde so gänzlich von der Kohle niedergeschlagen, dafs keine Spur von ihm mit Schwefelwasserstoff zu entdecken war. Als indefs das Wasser über 200° erhitzt wurde, löste sich, wie vorhin, ein Theil des Salzes wieder auf, der jedoch beim Erkalten auf's Neue vollständig von der Kohle ausgefällt wurde. Auf die kalte Lösung des neutralen salpetersauren Salzes wirkte die Kohle augenblicklich und kräftiger, als auf die des basischen Salzes, welches indefs auch weniger löslich ist, als das neutrale.

Drei Gran essigsauren Bleioxyds (*diacetate*) wurden in einer Unze Wasser gelöst und mit zwanzig Gran gewöhnlichem Beinschwarz behandelt. Das Salz wurde gänzlich niedergeschlagen, und beim Sieden durchaus nicht wieder gelöst. Vier Gran essigsauren Bleioxyds (*trisacetate*) eben so behandelt, gaben gleiche Resultate.

Vier Gran Brechweinstein in einer Unze Wasser gelöst und kalt mit zwanzig Gran zubereiteter Kohle mehrere Tage lang ab und zu geschüttelt, gaben noch einen reichlichen Niederschlag mit Hydrothion-Ammoniak. Nach einem abermaligen Zusatz von zwanzig Gran Kohle zeigte Schwefelwasserstoff nur noch eine Spur von Antimon an.

Kalkwasser wurde, wie schon früher der Dr. Paris bemerkte, in der Kälte so gänzlich seines Kalks beraubt, dafs die rückständige Flüssigkeit nicht auf geröthetes Lackmuspapier wirkte.

Arsenige Säure wurde in der Kälte, selbst bei grofsem Ueberschufs von Kohle, noch nach sechs Wochen nicht gänzlich niedergeschlagen.

Keine Menge von Kohle war im Stande schwefelsaures Kupfer niederzuschlagen.

Als ich Ammoniak in Ueberschufs zu schwefelsaurem Kupferoxyd hinzufügte, so dafs die Flüssigkeit die

bekannte dunkelblaue Farbe vom schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak bekam, wurde dieses leicht von Kohle fortgenommen, und die Flüssigkeit ward ganz farblos. Starke Ammoniakflüssigkeit löste weder bei kalter Digestion mit der das Kupfersalz enthaltenden Kohle, noch beim Sieden mit derselben eine Spur von Kupfer auf, da sie, selbst der Luft ausgesetzt, nicht blau wurde. Bei einem Versuche wurde die dunkelblaue Farbe, welche durch Auflösung von 5 Gran schwefelsaurem Kupferoxyd in anderthalb Unzen Wasser und einer halben Unze Ammoniakflüssigkeit entstand, durch zwanzig Gran Kohle sehr geschwächt. Als am zweiten Tage die Menge der Kohle von Zeit zu Zeit durch Zusätze von 5 Gran bis auf 35 Gran erhöht wurde, ward die Farbe sehr schwach, und durch 40 Gran ward sie gänzlich zerstört. Das darüber stehende Ammoniak enthielt kein Kupferoxydul.

Fünf Gran salpetersauren Silberoxyds wurden in der nämlichen Quantität von Wasser und Ammoniak aufgelöst und mit 20 Gran Kohle behandelt. Am andern Tage konnte kein Silber in der Flüssigkeit entdeckt werden. Als jedoch noch drittehalb Gran des Silbersalzes hinzugefügt wurden, war nach mehreren Tagen, während welchen das Gemenge von Zeit zu Zeit geschüttelt worden, noch Silber in der Lösung zu finden. Bei Betrachtung der Flasche zeigten sich einige Zeit hernach glänzende metallische Flitterchen zwischen der Kohle.

Eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak wurde gleichfalls vollständig von der Kohle niedergeschlagen.

Eine Lösung von 10 Gran Bleioxydhydrat in kaustischem Kali, so weit mit Wasser verdünnt, dafs sie drei Unzen wog, wurde mit 20 Gran Kohle versetzt, und dann in eine Flasche eingeschlossen. Es wurde so viel Bleioxyd niedergeschlagen, dafs man es deutlich an seiner weifsen Farbe in der Kohle erkennen konnte. Durch successive Zusätze von Kohle fand sich, dafs 90 Gran derselben das Bleioxyd bis auf eine Spur aus der Lö-

sung abschieden. Die letzten Zusätze von Kohle lagerten sich auf die schweren Theile, welche das Bleioxyd enthielten. Die darüber schwimmende Flüssigkeit, welche eine grünliche Farbe besafs, wurde abgegossen, und die Kohle, nachdem sie gewaschen worden, auf ein Filtrum gebracht, und bei einer 212° nicht übersteigenden Wärme getrocknet. Als sie trocken war, liefsen sich unzählig viele metallische Theilchen in ihr wahrnehmen, woraus hervorgeht, dafs die Kohle das ihr anhaftende Bleioxyd leicht reducirt.

Zinkoxyd wurde aus einer Lösung in kaustischem Ammoniak gänzlich durch Kohle niedergeschlagen.

Die dunkelrothe Lösung von 5 Gran Jod in 15 Gran reinem Jodkalium und zwei Unzen Wasser wurde durch 40 Gran Kohle gänzlich entfärbt. Die Flüssigkeit reagirte jetzt sauer, und die Kohle, welche zwar, nachdem sie gewaschen war, beim Trocknen im Filtrum auf dem Sandbade keine Joddämpfe entwickelte, gab, als sie in einer Flasche über einer Lampe stärker erhitzt wurde, Jod in Dämpfen ab, welche sich nebst einiger Feuchtigkeit an den Wänden der Flasche verdichteten. Späterhin in der Kälte wurde das Jod von der trocknen Kohle wieder absorbirt.

Labarraque's geruchzerstörende Flüssigkeit *), welche für sich ohne merklichen Nachtheil gekocht werden kann, verliert, wenn man beim Sieden nur ein Paar Gran Kohle hinzusetzt, in wenig Secunden ihr Bleichvermögen gänzlich.

Dieselbe Wirkung fand in der Kälte statt, als die Flüssigkeit ein Paar Minuten lang mit Kohle geschüttelt wurde. In beiden Fällen wurde kein Gas entwickelt. Bei Eintrocknung der Salzlösung wurde keine beträchtliche Menge von chlorsaurem Natron erhalten. Zwanzig Gran Kohle waren hinreichend, die Bleichkraft einer Pinte frisch

*) Man sehe diese Annalen, Bd. 88. S. 529. P.

frisch bereiteter Labarraque'scher Flüssigkeit zu zerstören.

Eine Lösung von gewöhnlichem Bleichpulver, Chlorkalk, wurde, besonders wenn sie heifs war, fast mit eben der Leichtigkeit von der Kohle zerstört.

Ein Pfund Wasser, welches frisch mit einem gleichen Volumen Chlorgas geschwängert worden, wurde mit 20 Gran Kohle rasch bis zum Sieden erhitzt, in einer Flasche mit durchbohrtem Pfropf und gebogener Röhre, um das etwa entweichende Gas zu sammeln. Das davongehende Gas bestand gänzlich aus Kohlensäure; viele Kohle verschwand, und in der Flüssigkeit befand sich Salzsäure. Die übriggebliebene Kohle wurde mehrmals gewaschen und dann im Sandbade getrocknet; als sie darauf in einer Glasröhre über einer Lampe erhitzt wurde, gab sie ein Paar Tropfen starker Salzsäure.

XV. *Natürliches Arsenik-Mangan.*

Hr. Robert John Kane in Dublin, der im *Quarterly Journ. of Science New Ser. Vol. VI. p.* 381., von diesem Minerale Nachricht giebt, bekam dasselbe unter dem Namen »Manganerz aus Sachsen.« Es war ein Stück von etwa drittehalb Unzen, safs auf einer Masse blättrigen Bleiglanzes, und zeigte sich nach allen Richtungen mit kleinen Adern von eisenschüssigem Quarz durchzogen. Hr. K. hielt es anfänglich für Manganhyperoxyd, und erhitzte demnach einige Grane in einem Retörtchen bis zum Glühen. Es entwich aber kein Sauerstoff, dagegen stieg ein Sublimat in glänzenden Krystallnadeln auf, und als die Retorte, bei schnellem Abnehmen vom Feuer, zersprang, entzündete sich das Mineral und brannte mit blauer Flamme, wobei es weifse Dämpfe von starkem Knoblauchgeruch in reichlicher Menge aus-

stiefs. Durch diese Erscheinungen bewogen, stellte Hr. K. eine genauere Untersuchung an.

Von äufseren Kennzeichen des Minerals giebt er folgende an. Es ist hart, spröde, von grauweifser Farbe, und bedeckt sich an der Luft mit einem zarten schwarzen Pulver. Der senkrechte (?) Bruch giebt eine unebene, feinkörnige, glänzende Fläche; auf dem horizontalen (?) Bruch ist es matt und warzenförmig, und in dieser Richtung bricht es leicht. Das Erz scheint ganz aus einer Reihe warzenförmiger Lamellen zu bestehen. Das specifische Gewicht war bei einem homogenen Bruchstück =5,55.

Vor dem Löthrohr brennt es mit blauer Farbe, und stöfst, bei starker Erhitzung, einen Arsenikgeruch aus, wobei sich auf dem kältern Theil der Kohle ein weifses Pulver niederschlägt. Auf Platinblech schmilzt das Mineral und verbindet sich mit ihm.

In Königswasser ist es ohne Rückstand löslich, in Salpetersäure ebenfalls, wenn sie in grofser Menge angewandt wird, sonst aber setzt sich ein weifses Pulver ab, welches sich jedoch in hinzugesetzter Säure löst. Alkalien fällen aus der Lösung in Königswasser einen weifsen, bald braunwerdenden, kohlensaure Alkalien aber einen bleibend weifsen Niederschlag. Essigsaures Blei fällt die Lösung weifs, und Schwefelwasserstoff-Ammoniak gelb. Behufs der Analyse löste Hr. K. das Mineral in Salpetersäure, fällte die Lösung durch einen Ueberschufs von Kali, und kochte den Niederschlag längere Zeit damit. Nachdem das Manganoxyd abgesondert und die Lösung mit Salpetersäure gesättigt worden, wurde diese mit Bleizucker gefällt, und das arseniksaure Bleioxyd getrocknet. Auf diese Weise fand Hr. K. in 100 Theilen des Minerals: Mangan =45,5 und Arsenik =51,8; der Verlust bei der Analyse, eine Spur von Eisen mit begriffen, betrug 2,7. Demnach nimmt Hr. K. für die Zusammensetzung dieses Minerals die Formel $Mn + As$ an,

von der indeſs das Resultat der Analyse nicht unbedeutend abweicht.

XVI. *Der Varvicit.*

Diesen Namen hat Hr. R. Phillip's einem in Warwickshire vorkommenden Manganerze gegeben, welches, zufolge seiner Analyse, aus 4 Atomen (112 Gewichtstheilen) Mangan, 7 At. (56 Gewichtsth.) Sauerstoff und 1 At. (9 Gewichtsth.) Wasser besteht. Nach Hrn. Dr. Turner, der von Hrn. Phillip's eine Probe dieses Minerals zugesandt bekam, ähnelt dasselbe durch sein ausgezeichnet blättriges Gefüge dem Manganit, so wie durch Härte und die Farbe seines Pulvers dem Hyperoxyd, besitzt ein specifisches Gewicht =4,531 und verliert beim Glühen 13,11 Procent, von denen 5,725 Procent aus Wasser bestehen.

Ein diesem ähnliches Mineral hat Hr. Dr. Turner späterhin von Hrn. Hofrath Stromeyer erhalten. Dasselbe ist zu Ihlefeld am Harz gefunden, und erscheint als Afterkrystalle der sechsseitigen Pyramiden des Kalkspaths. Hr. T. hält es deshalb für wahrscheinlich, daſs die jetzige Masse des Minerals früher aus kohlensaurem Manganoxydul bestand, das, als isomorph mit kohlensaurem Kalk, entweder ursprünglich das Material der Krystalle ausmachte, oder kohlensauren Kalk verdrängte. Das Mineral ist indeſs ganz frei von Kalk, und enthält, auſser Spuren von Baryt und Eisenoxyd, nur Manganoxyd.

Die Krystalle dieses Minerals sind kleinblättrig, aber zu verworren durch einander gewachsen, als daſs sich eine Theilbarkeit genau bestimmen lieſse. Im Glanz und allgemeinen Ansehn ähnelt es dem Varvicit und Manganit. In Härte und Farbe seines Strichs und seines Pulvers gleicht es dem Varvicit. Sein specifisches Gewicht ist

=4,623. Bei Verwandlung in rothes Oxyd durch Weifsglühen verliert es 13,13 Procent, von denen 4,98 Wasser und 8,15 Sauerstoff sind. Hienach hält Hr. T. es für das Wahrscheinlichste, dafs diefs Mineral Varvicit mit einer kleinen Beimengung von Hyperoxyd sey.

Hr. T. macht bei dieser Gelegenheit die Bemerkung, dafs man in einen Irrthum verfalle, wenn man eine Lösung von Manganchlorür, die mit oxalsaurem Ammoniak oder Kali ohne Niederschlag bleibe, für frei von Kalk halten würde, denn der oxalsaure Kalk erhalte durch die Lösung des Manganchlorürs, selbst wenn sie völlig neutral sey, einen Grad von Löslichkeit, den er in reinem Wasser nicht besitze. Er fand, dafs eine kalkhaltige Manganlösung auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zwei Stunden lang vollkommen klar blieb, und erst nach 24 Stunden ein wenig oxalsauren Kalk absetzte. Als darauf die Flüssigkeit durch kohlensaures Alkali gefällt, und das kohlensaure Manganoxydul, nachdem es in Salpetersäure gelöst worden, kurze Zeit geglüht wurde, zog Wasser salpetersauren Kalk aus dem Rückstand (*Phil. Mag. and Annals, Vol. VI. p.* 281. *et Vol. VII. p.* 284.).

XVII. *Ueber den Einflufs der Gewitter auf den Barometerstand; aus einem Schreiben des Hrn. Prof.* Strehlke *an den Herausgeber.*

In der zweiten Auflage der Fechner'schen Uebersetzung von Biot's Experimentalphysik, Th. 1. S. 221., findet sich folgende Stelle:

»Ich weifs nicht, ob die Beobachtung Rosenthal's auch anderwärts bestätigt worden ist, dafs das Barometer, sobald sich ein Gewitter dem Orte, wo es hängt, nähert, alsbald zu steigen anfängt und seinen höchsten

Stand erreicht, sobald sich die Gewitterwolke darüber befindet; mit Entfernung der Wolken aber wieder sinkt.« So weit Hr. Fechner.

Die Beobachtungen am Barometer, welche ich während mehrerer Gewitter in den Jahren 1827, 1828, 1829 und 1830 angestellt habe, bestätigen diefs. So waren am 8ten Juni 1827 folgende Barometerstände bei 0°:

	L.	
12 U. Mitt.	335,86	N. Heiter.
1	335,82	- -
2	335,82	N. Im S. Cirrostr.
4	335,88	N. Ganz bed. Reg.
6	335,80	B. NW.
8	336,69	Gerade um 8 U. zog ein Gewitter
8 15′	336,36	von O. herauf. Das Barometer
8 35	336,45	stieg so plötzlich, dafs es fast unmög-
10	336,51	lich war den Bewegungen beim Ein-

stellen der Mikroskope so schnell zu folgen. Die Zahl 336,69 ist daher um einige Hunderttheile der Par. Linie ungewifs. Um 8 U. 15′ fing es heftig zu regnen an, und das Gewitter entfernte sich.

Am 3. Juli 1827 wurden unter andern folgende Barometerstände bei 0° aufgezeichnet:

	L.	
3 U. Nachmitt.	335,80	Bed. N.
4	335,62	B.
6	335,06	Cirr.
8	334,73	Bed. SO.
10	335,30	B.

Um 10 U. zog gerade ein Gewitter mit starken Blitzen ohne hörbaren Donner nördlich von meinem Beobachtungsorte vorüber. Die Quecksilbersäule wurde in dem kurzen Zeitraume von 2 bis 3 Minuten um 0,5 Linie erhöht; wie das Gewitter sich entfernte, sank sie wieder. Am Beobachtungsorte fiel kein Regen.

Am 4. Aug. 1827.	Bar. bei 0°. L.	
12 U. Mitt.	334,82	Dunstige L. N.
1 U. Nachm.	334,52	
2	334,72	Gewitterwolken.
3 45′		Starker Regen und Gewitter.
3 55	334,96	Das Gewitter dauert fort.
4 4	335,02	
4 15	335,11	
4 19	334,98	Das Gewitter wird schwächer.
4 30	334,82	
4 52	334,80	
5	335,12	Es zieht ein neues Gewitter herauf. Regen.
5 5	335,08	
5 14	334,99	Stärkerer Regen. Das Gewitter entfernt sich.
6	334,70	Bed. Himmel. Das Gewitter und der Regen haben aufgehört.

Am 1. Juni 1828.	Bar. bei 0°. L.	
8 U. Morg.	336,48	Bed. S.
10	336,53	Bed. S.
10 50′	336,85	Heftiges Gewitter mit Hagel.
11	336,59	Regen. Gewitter.
11 5	336,67	
11 15	336,60	
11 40		hat das Gewitter ganz aufgehört. Starker Regen.
12	336,53	Bedeckt. Schwach. Regen. SO.
2	336,39	SO. Sonnenschein.

Das Steigen des Barometers bei heraufziehenden Gewittern wurde bemerkt am 30. Juni 1828 Abends 8 U., am 6. Juli 1828 5 U. Nachmittags; am 18. Juli 1829 2 U. Nachmittags, am 13 Juli 1829, am 27. Juli 1829

5 U. Nachmitt., am 31. Juli 4 U. Nachmittags, am 15. August 1 U. Morgens; am 10. Juni 1830 10 U. Abends. Doch möchte ich aus den angestellten Beobachtungen nicht gerade schliefsen, dafs das Barometer seinen höchsten Stand erreiche, wenn das Gewitter am nächsten dem Beobachtungsorte ist. Vielmehr scheint die stärkste Erhebung der Quecksilbersäule in einer gewissen Entfernung von der Gewitterwolke stattzufinden.

Am 10. Jun. 1830.	Bar. bei 0°. L.	
12 U. Mitt.	336,72	Bed. N.
2 U. Nachm.	336,57	Ebenso.
4	336,31	O. Im S. eine Gewitterwolke, deren unterer Theil eine gräuliche Farbe hatte.
4 20′	336,82	Das Gewitter kommt näher.
5	336,68	Das Gewitter entfernt sich.
5 20′	336,91	Schwacher Regen. Neues Gew.
6	336,86	Der Regen hat aufgehört. Entfernter Donner.
8	336,73	N. B. Schwach. Tröpf.
9 5′	337,47	Im S. ein Gewitt. B. Kein Regen.
9 55′	337,40	Regen. Das Gewitter ferner.
10	337,27	B.
10 10′	337,17	Heftiger Schlag, doch entfernt.
Am 11. Juni 6 U. Morg.	336,76	O. Fast ganz heiter. Sonnenschein.

In der Nacht vom 10. zum 11. Juni wurde in Dirschau, einer kleinen Stadt am linken Ufer der Weichsel, 4 Meilen von Danzig, ein zum Posthaus gehöriges Gebäude vom Blitze getroffen, ohne entzündet zu werden. Das ganze Gebäude zeigte in allen Theilen die Wirkungen einer von innen nach aufsen erfolgten Explosion, welche durch die plötzlich ausgedehnte Luft hervorgebracht war. In dem oberen Raume, welcher zur Zeit des Gewitters durch zwei Dachluken geschlossen war, waren durch diese

Ausdehnung die Luken aufgerissen und die Krampen weggeschleudert. In dem untern Raume war die Thüre geöffnet worden, und alle Fenster zerbrochen. Der Gang des Blitzes selbst war auf einen äufsern Sparren des Dachs und zwei verticale Balken beschränkt geblieben. Man konnte an den Mauersteinen der einzelnen Fächer des Gebäudes, besonders im obern Raume, deutlich eine Verschiebung von innen nach aufsen wahrnehmen. Das Posthaus, welches etwa 20 Fufs höher als das vom Blitze getroffene Gebäude ist, steht von diesem etwa 30 Fufs entfernt. Beinahe alle Fensterscheiben der beiden Stockwerke des Posthauses, bis auf einige durch Fensterladen bedeckte, wurden durch die Explosion zerbrochen und weit in die Zimmer geschleudert, nämlich auf der Seite, welche dem vom Blitze getroffenen Gebäude zugekehrt ist. In einer Entfernung von 150 Fufs wurde die verriegelte Hausthür eines Wohnhauses geöffnet, und noch in 200 Fufs Abstand die Fensterscheiben eines Gartenhauses zertrümmert. So weit erstreckten sich die Wirkungen der plötzlich ausgedehnten Luftmasse des getroffenen Gebäudes.

XVIII. *Ueber das borsaure Silberoxyd;* *von Heinrich Rose.*

Wird eine concentrirte Auflösung von gewöhnlichem Borax zu einer neutralen nicht zu verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag von borsaurem Silberoxyd. Es ist hierbei gleichgültig, ob die erstere Auflösung in die letztere, oder umgekehrt diese in jene gegossen wird; auch ob die eine oder die andere Auflösung im Ueberschufs vorhanden ist. Setzt man nach und nach viel Wasser zum Niederschlag, so wird er vollständig ohne Rückstand aufgelöst, wie diefs bei den meisten Fällungen der Fall ist, die durch Auflösungen borsaurer Alkalien hervorgebracht werden, von denen keine oder nur sehr wenige vollständig unlöslich im Wasser zu seyn scheinen. Ehe der Niederschlag des borsauren Silberoxyds vollständig aufgelöst wird, erleidet er durch das allmälige Zusetzen des Wassers keine Veränderung. Durch Einflufs des Lichts wird er, wenn er auf einen Filtrum gesammelt worden ist, auf der Oberfläche wie andere Silbersalze violett oder schwarz, welche Färbung aber, wie beim Chlorsilber, nicht tief in's Innere dringt.

Wird Borax geschmolzen und stark geglüht, so wirkt eine concentrirte Auflösung davon gegen Silberoxydauflösung, wie die vom nicht geglühten Borax. Auch sind die Krystalle, welche die Auflösung des geglühten Borax unter den gewöhnlichen Umständen liefert, denen des gewöhnlichen Borax in der Form gleich.

Wegen der Auflöslichkeit des borsauren Silberoxyds im Wasser ist es schwer dasselbe durch Auswaschen vollkommen zu reinigen. Die Analysen geben deshalb nicht vollkommen übereinstimmende Resultate.

0,511 Gr. borsaures Silberoxyd, das bei gelinder

Wärme geschmolzen, und durch Behandlung einer concentrirten Auflösung von ungeglühtem Borax mit Silberoxydauflösung erhalten worden war, in einem kleinen Porcellantiegel mit kohlensaurem Natron über einer Spirituslampe geglüht, hinterliefsen, nach der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser, 0,333 Gr. fein zertheiltes Silber. Das Salz bestand also aus:

76,50	Silberoxyd
23,50	Borsäure
100,00.	

1,115 Gr. bei gelinder Hitze geschmolzenes borsaures Silberoxyd, das durch Behandlung einer concentrirten Auflösung von geglühtem Borax mit einer Silberoxydauflösung erhalten worden war, gab nach der Auflösung in verdünnter Salpetersäure vermittelst Chlorwasserstoffsäure 1,071 Gr. Chlorsilber. Danach besteht das borsaure Silberoxyd aus:

77,71	Silberoxyd
22,29	Borsäure
100,00.	

Diese Zusammensetzung des borsauren Silberoxyds entspricht nicht der des Borax, in welchem die Säure sechs Mal so viel Sauerstoff als die Base enthält. In dem borsauren Silberoxyd hat die Säure nur drei Mal so viel Sauerstoff als das Silberoxyd. Wird die Zusammensetzung nach diesem Verhältnifs berechnet, so erhält man auf Hundert:

76,90	Silberoxyd
23,10	Borsäure
100,00.	

Da man annimmt, dafs der Borax ein neutrales borsaures Salz sey, so ist das borsaure Silberoxyd basisch.

Wird eine concentrirte Auflösung des Borax mit so vielem Wasser verdünnt, dafs diese Menge Wasser hin-

reichend wäre, um einmal gebildetes borsaures Silberoxyd vollständig aufzulösen, also ungefähr mit dem 30- bis 40fachen ihres ursprünglichen Volums, und dann mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, gleich viel, ob erstere oder letztere Auflösung im Ueberschufs vorhanden ist, oder ob die erstere Auflösung in die letztere oder umgekehrt gegossen wird, so entsteht ein Niederschlag von ganz anderer Beschaffenheit, wie der ist, von welchem so eben die Rede war. Er ist braun, setzt sich erst nach einiger Zeit vollständig ab, ist unlöslich im Wasser und läfst sich auf dem Filtrum so vollständig aussüfsen, dafs endlich das Aussüfsungswasser durch Chlorwasserstoffsäure fast gar nicht getrübt wird. Wird dieser Niederschlag getrocknet und erhitzt, so verwandelt er sich in metallisches Silber, gerade so wie das aus einer Silberoxydauflösung durch Auflösungen von reinen Alkalien gefällte Silberoxyd, dem jener Niederschlag in allen Stücken vollkommen gleicht. Durch's Glühen verlor er ungefähr neun Procent an Sauerstoff und Feuchtigkeit.

Während also eine concentrirte Auflösung von Borax in einer Silberoxydauflösung schon ein basisches Salz hervorbringt, so verschwindet in einer verdünnten Auflösung von Borax die Wirkung der Borsäure wenigstens gegen eine Silberoxydauflösung so gänzlich, dafs sie nur wie reines Alkali gegen dieselbe wirkt.

Die Wirkung des Wassers bei einer verdünnten Boraxauflösung gegen Silberoxydauflösung kann nicht verglichen werden mit der Wirkung des Wassers auf gewisse Salze, die es in saure und in basische, oder in neutrale und in basische zersetzt, wie Wismuthoxydsalze, Grünspan u. s. w., wenn man bedenkt, dafs das durch eine concentrirte Boraxauflösung erzeugte halb-borsaure Silberoxyd vollkommen und ohne Zersetzung vom Wasser gelöst wird.

Concentrirte und sehr verdünnte Auflösungen von

borsaurem Kali verhalten sich gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wie Boraxauflösungen. Borsaures Ammoniak hingegen bringt nur in einer concentrirten Auflösung in einer salpetersauren Silberoxydauflösung einen weifsen Niederschlag hervor, der in vielem Wasser vollkommen löslich ist; eine sehr verdünnte Auflösung von borsaurem Ammoniak bringt hingegen in einer Silberoxydauflösung keine Fällung hervor. — Die Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd verhält sich gegen Boraxauflösungen, wie die von salpetersaurem Silberoxyd.

XIX. *Extrait du Programme de la Société Hollandoise des Sciences à Harlem, pour l'année* 1830.

(Schlufs.)

Avant le premier Janvier 1831.

»Qu'est-ce que l'on sait actuellement à l'égard de »l'origine de ces matières vertes et autres, qui se produi»sent dans les eaux stagnantes, ou à la surface de celles-ci »et d'autres corps? Doit-on, d'après des observations bien »décisives, considérer ces matières comme des productions »végétales ou comme des végétaux d'une structure plus »simple? Doit-on les rapporter à la même espèce, ou »peut-on en indiquer la différence par des charactères »spécifiques? Quelles sont les observations, qui restent »encore à faire, surtout par le moyen d'instrumens mi»croscopiques, pour perfectionner la connaissance de ces »êtres?«

On désire que ce sujet soit éclairici par des observations reitérées, et que les objets observés soient décrits et figurés exactement.

Voyez F. P. Schranck, *über die Priestley'sche grüne Materie; Denkschriften der Academie zu München*, 1811, 1813. — Hornschuch, *über die Entstehung und Metamorphosen der nie-*

deren vegetabilischen Organismen. Nova acta physio-medica Acad natur. curios., Tom. X. p. 513. P. J. F. Turpin, *Organographie. Memoires du Muséum d'Histoire Naturelle, Tom. XIV. p.* 15. Treviranus, *sur le mouvement de la matière verte. Annales des sciences naturelles, Janv.* 1827.

Les arbres *coniferes* différant considérablement des autres arbres, tant dans leur structure et dans la manière de croitre, que dans les matières propres qu'ils renferment et dans d'autres propriétés, on desire: »Une comparaison exacte de la structure des arbres conifères avec »celle des autres arbres, et que par des recherches ultérieures on tache de démontrer, jusqu'a quel point cette »différence de structure puisse servir, soit à expliquer les »autres propriétés des arbres conifères, soit à en déduire »des préceptes utiles à la culture de ces arbres?«

»La cendre de tourbe de quelle manière augmente »t-elle la fertilité de quelques terres, tandis qu'on sait »qu'elle ne contient que très-peu de ces principes, qui »peuvent principalement servir d'alimens aux plantes? De »quelles qualités sont ces terres, dont on sait par l'ex»périence, que leur fertilité peut être augmentée par la »cendre de tourbe? Pour quelles terres est-elle nuisible? »Quelles indications utiles peut-on déduire de ce qu'on dira »en réponse sur les deux premières parties de la question?«

»Quelle est l'origine des blocs de roches Granitiques »et autres primitives, que l'on trouve de différentes di»mensions et en très-grande abondance disséminés dans »les plaines et dans quelques terrains sablonneux du »Royaume des Pays-Bas et de l'Allemagne septentrio»nale? Est-il possible de s'assurer par une comparaison »exacte de ces blocs de granit et des cailloux des ter»rains sablonneux avec les parties composantes des for»mations Géologiques, observées en place, que les pre»miers faisaient auparavant partie des dernières; et com»ment peut-on, dans le cas affirmatif, rendre raison de »leur transport vers nos plaines et vers celles de l'Alle»magne septentrionale?«

La Société désire, que l'on indique autant que possible, quels sont les différens endroits, où ces blocs ont été observés, et de quelle manière ils se trouvent dispersés; que l'on décrive exactement leur nature et leur composition minéralogique, qu'on la compare avec les parties intégrantes d'autres formations, et qu'enfin l'on pèse scrupuleusement les conséquences, qui avec plus ou moins de probabilité peuvent être deduites de tout cela.

I. La découverte importante des substances métalloides, contenue dans les alcalis, ayant successivement donné lieu à reconnaître de semblables principes dans les différentes espèces de terres, et ces principes paraissent même faire partie de quelques substances composées, généralement utiles, tels que le *Silicum* et *l'Aluminium* de l'acier indien, nommé Woots; la Société demande: »Quelle est la meilleure manière de séparer le principe »metallique des terres les plus répandues, et quel usage »peut-on en faire?

II. »Quelles sont actuellement les différentes ma»nières de rafiner le sucre? Jusqu'a quel point peut-on »expliquer par la chimie ce qui à lieu dans ces différens »procédés? Peut-on déduire de la connoissance chimi»que actuellement acquise ou étendue, quelle manière de »rafiner le sucre est la meilleure et la plus profitable? »On désire aussi la description et l'examen des différen»tes pratiques qu'on a employées, pour accélérer l'ébul»lition du syrop de sucre à peu de frais, sans qu'il s'at»tache à la chaudiére?«

III. »Quelle est la composition des pyrophores? »Quelle est la veritable cause de la combustion subite »et spontanée, qui a lieu, lorsque ces matières sont ex»posées à l'air? La solution de cette question étant don»née, peut-elle conduire à expliquer, pourquoi quelques »autres substances prennent feu d'elles mémes et sans »quelles soient alumées? Peut-on en déduire des règles »pour prévenir ces combustions spontanées?«

IV. L'analyse chimique de *l'Ipecacuanha* ayant prouvé, que l'action vomitive de cette racine réside dans un prin-

cipe particulier, nomme *Emétine;* et de ce même principe ayant été decouvert une moindre quantité dans les racines de quelques autres plantes, qu'on vend pour le véritable *Ipecacuanha* et qu'on n'en distingue que très difficilement, ce qui cause quelquefois de l'incertitude sur la dose de ce reméde, qu'on doit prescire, et comme pour cette raison il pourroit être préférable qu'on employât dans la médecine *l'Emétine* purifiée, au lieu de la racine de *l'Ipecacuanha;* la Société propose la question suivante: »Quelle est la manière la plus sure, la plus »facile et la plus profitable de préparer *l'Emétine* soit »de *l'Ipecacuanha* soit d'autres végétaux, qui renferment »ce même principe? Quels sont les caractères par les»quels on reconnait la pureté de ce principe? Quel est »le rapport de l'action vomitive de *l'Emétine* à celle du »véritable *Ipecacuanha?* Quelle est la manière la plus »sure d'administrer *l'Emétine?*«

V. L'Ivraie (*Lolium temulentum*) étant la seule plante, qui, de toutes les graminées, par sa qualité nuisible, parait faire exception à l'uniformité et à l'analogie générale des propriétés, par lesquelles la classe des graminées est caratérisée, on demande: »En quoi consiste »la qualité malfaisante de l'ivraie? Est-elle constante et »inséparable de la nature de ce végétal, ou bien n'est»elle qu'accidentelle ou produite par quelque circonstance »particulière? Peut-on, dans ce dernier cas, prévenir la »cause de cette propriété nuisible?«

VI. Comme les observations et les expériences, par lesquelles Mr. Dutrochet croit avoir decouvert la véritable cause du mouvement des liquides dans les végétaux et dans les animaux (*), ont encore paru insuffisantes pour prouver la théorie de ce physicien, on désire, »que, par de nouvelles recherches, on tâche soit de »constater la théorie de M. Dutrochet et de démon»trer que l'électricité est la cause principale du mouve»ment des liquides dans les corps vivants, soit d'exposer

»ce qui est encore douteux et moins fondé à l'égard de »cette théorie.«

(*) Dutrochet, *Agent immediat du mouvement vital devoilé dans sa nature, et dans son mode d'action, chez les végétaux et les animaux*, 8°. *Paris* 1828.

VII. Les observations de Mr. Turpin touchant l'organisation des végétaux (*) paraissent conduire à mieux connaitre la nature des plantes, et au perfectionnement de la culture de végétaux utiles, la Société désire »un »mémoire, dans lequel les découvertes de M. Turpin »seront exposées avec clarté, et dans lequel, après un exa »men réitéré, sera demontré ce qu'on doit regarder comme »suffisamment prouvé, ainsi que ce qui demande être con- »firmé par des recherches ultérieures? Enfin quelles sont »les applications utiles, auxquelles pourra donner lieu le »résultat de ces recherches?«

(*) P. J. F. Turpin, *Organographie végétale*, *Mémoires du Musum d'Hist. Nat. Tom. XIV., XV., XVI.*

VIII. Comme les expériences d'Arago ont fait voir, que quelques corps, quand ils sont en mouvement rapide, exercent une influence très-remarquable sur l'aimant, la Société désire »une déscription exacte de tous les phéno- »mènes qui accompagnent cette action et une explication »de ces phénomènes, fondée sur des expériences?«

Le prix pour une réponse bien satisfaisante à chacune des quèstions, est une médaille d'or de la valeur de 150 florins, et de plus une gratification de 150 florins d'Hollande, quand la réponse en sera jugé digne. Il faut adresser les réponses bien lisiblement écrites en Hollandois, François, Anglois, Latin ou Allemand, mais non en caractères Allemands, affranchies, avec des billets de la manière usitée, à M. van Marum, Secrètaire perpetuel de la Société.

ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, SECHSTES STÜCK.

I. *Ueber die tägliche Veränderung der magnetischen Kraft und weitere Ausführung der Poissonschen Methode, die Intensität des Erdmagnetismus zu messen;*
von Peter Riefs und Ludwig Moser.

Der Vorschlag, den Herr Poisson in den Memoiren der Pariser Academie für 1826 gethan, die Intensität des Erdmagnetismus an einem Orte zu bestimmen, oder, wenn auch nicht deren unmittelbaren, doch einen Werth zu erhalten, der einer Gröfse proportional ist, von der man Ursache hat anzunehmen, dieselbe sey zu allen Zeiten und bei jeder Temperatur gleich, hat es einem Zusammentreffen mehrerer hindernden Umstände, die bei der Ausführung in Betracht kommen, zuzuschreiben, dafs er bisher nur ein Vorschlag geblieben. Mindestens ist seit dieser Zeit über eine wirkliche Ausführung desselben nichts bekannt geworden. Von diesen Umständen schien uns die Reduction der Oscillationen aus der endlichen Amplitude in eine unendlich kleine voranzustehen. Diese Reduction hat allerdings keine Schwierigkeit, wenn sie bei einer allein schwingenden Nadel anzubringen ist, und wird nach gleichen Principien, wie die Reduction beim Pendel behandelt; aber nicht nach denselben Formeln.

Und wenn diefs dennoch von einigen Beobachtern geschieht, so nöthigt uns der Fehler, der hieraus entsteht, bei diesem Gegenstande einen Augenblick zu verweilen. Setzt man mit Borda die Anzahl der beobachteten Oscillationen $= n$, dieselbe, wenn die Schwingungen in einem unendlich kleinen Bogen vollbracht worden wären $= n'$, so findet zwischen n und n' die Gleichung statt

$$n' = n\left(1 + \frac{\sin(a^{(o)} + a^{(n)}) . \sin(a^{(o)} - a^{(n)})}{32 M(\log \sin a^{(o)} - \log \sin a^{(n)})}\right)$$

wo $a^{(o)}$ die anfängliche Amplitude, $a^{(n)}$ die Endamplitude, M der Modul der logarithmischen Tafeln ist. Dieser Ausdruck gilt für die Pendeloscillationen, die unter kleinen Winkeln beobachtet werden, aber nicht für die Schwingungen der Magnetnadel. Bezeichnet man die nach einander folgenden Elongationen mit $a^{(o)}$ a' a'' etc., so weifs man, dafs diese Winkel in geometrischer Reihe abnehmen, also $\frac{a^{(o)}}{a'} = \frac{a'}{a''} =$ etc. Diesen Verhältnissen der Winkel kann man, wenn $a^{(o)}$ a' etc. klein genug sind, ähnliche ihrer Sinusse substituiren, auf welche Voraussetzung sich die angeführte Borda'sche Formel gründet, die übrigens auch unter einer etwas veränderten Form gebraucht wird. Bei den Schwingungen der Magnetnadel jedoch ist $\frac{a^{(o)}}{a'}$ nicht mehr $\frac{\sin a^{(o)}}{\sin a'}$ gleich, und man würde bei dieser Annahme einen merklichen Fehler im Endresultat begehen. Die Correction der magnetischen Schwingungen mufs vielmehr nach der Hansteen'schen Formel (Pogg. Annal. Band III.) ausgeführt werden, die, wenn auch ihre Berechnung etwas mühsamer, doch die allein anwendbare ist. Die Tabelle, die Clausen in Schumacher's astronom. Nachr. Band V. S. 91. gegeben hat, geht von dem Satze aus, dafs $a = b e^{-rt}$, wo a die Amplitude, b und r Constanten, t die Zeit und e die Grundzahl der hyperbolischen Logarithmen bezeichnet.

Nach Borda ist allerdings $\frac{a_{(0)}}{a_{(n)}} = m^n$ also a von der Form $be^{-\varepsilon n}$. Dafs man hier aber für n, oder die Anzahl der Schwingungen, die Zeit die sie gebrauchen, oder t, setze, scheint uns nicht ohne Weiteres erlaubt, mindestens kann man das Nebeneinanbestehen beider Formeln nicht wohl zugeben. — Die Reduction einer allein schwingenden Nadel ist also weiter keiner Schwierigkeit unterworfen, aber desto gröfsere findet man bei der Auflösung der Aufgabe, eine ähnliche Reduction bei einer Nadel anzubringen, die vor einer andern schwingt, zumal, wenn beider Entfernung selbst veränderlich ist. Wir haben in unserm frühern Aufsatze über die Messung des Erdmagnetismus zwar diese Schwierigkeit nicht gelöst, aber den Endgleichungen, die der Berechnung zu Grunde liegen, eine Form gegeben, die die Kenntnifs der Reduction unnöthig macht, und die unmittelbare Anwendung der beobachteten Zeiten erlaubt. Mit dieser Form fiel schon der Theil der Resultate fort, auf welche aufserdem die Poisson'schen Gleichungen führen, und durch die ihre Anwendbarkeit sehr gefährdet wird, der Theil nämlich, welcher für die magnetische Kraft der Erde imaginäre Gröfsen giebt. Wir sind nach dieser Zeit zu noch andern Betrachtungen über den Gegenstand geführt worden, die, wenn eine genaue Messung veranstaltet werden soll, von Wichtigkeit sind, und deren Erwähnung wir somit für nothwendig halten. Sie betreffen vorerst die Variationen der tellurisch-magnetischen Kraft, die während der Beobachtung selbst eintreten, und insofern sie die Werthe der Zeiten $\vartheta, \vartheta_{,,}, \vartheta', \vartheta'$, etc. afficiren, welche die eine Nadel, in verschiedenen Entfernungen von der andern schwingend, braucht, eine Correction derselben nothwendig machen. Die Gröfse dieser Variationen ist an verschiedenen Orten der Erde verschieden, aber, wie wir uns durch eigens angestellte, unten anzuführende Beobachtungen versichert haben, für

unsre Gegend bedeutend genug, um nicht übersehen zu werden. Ist φ die tellurische Kraft, t die Zeit einer Oscillation der Nadel, m ihr Moment der Trägheit, und bezeichnet man $\int \mu x dx$, oder die Summe der Magnetismen der einzelnen Verticalschnitte der Nadel in ihre Entfernungen vom Schwerpunkt multiplicirt, mit h, so hat man bekanntlich $t = \pi \sqrt{\frac{m}{\varphi h}}$. Verändert sich nun φ und wird $p\varphi$, so wird die Zeit einer Oscillation $= \frac{t}{\sqrt{p}}$, wonach der beobachtete Werth von t zu verbessern ist, indem man ihn mit $\sqrt{p}$ multiplicirt. Es fragt sich nun, welchen Einfluſs diese Veränderung von φ auf ϑ, oder auf die Zeit einer Oscillation haben wird, die unter Mitwirkung der zweiten im Meridian liegenden Nadel vollbracht wird. Für die gegenseitige Einwirkung beider Nadeln, deren Entfernung $= r$, hat man den Ausdruck $f \sin\alpha \int\int \frac{\mu \mu_1 x dx dx_1}{(r + x - x_1)^2} = f.\, q.\, \sin\alpha$, wo f eine Constante und zugleich $fq = \pi^2 m \left(\frac{1}{\vartheta^2} - \frac{1}{t^2}\right)$. Es ist klar, daſs fq von einer Aenderung in φ gar nicht afficirt wird, und also $\frac{1}{\vartheta^2} - \frac{1}{t^2}$ eine Gröſse seyn wird, völlig unabhängig von der Intensität der Erde. Aendert sich daher die magnetische Kraft und verwandelt t in $\frac{t}{\sqrt{p}}$, ϑ aber in ϑ' so wird $\frac{1}{\vartheta'^2} - \frac{p}{t^2} = \frac{1}{\vartheta^2} - \frac{1}{t^2}$, woraus $\vartheta^2 = \frac{\vartheta'^2 t^2}{t^2 - (p-1)\vartheta'^2}$. Hiernach sind die beobachteten Werthe der ϑ zu corrigiren, um sie sämmtlich auf irgend einen Werth von φ, etwa den zu Anfang der Beobachtung, den man der Rechnung zu Grunde legen will, zu bringen.

Eine zweite Art von Correction in den Gröſsen t, ϑ etc. etc. macht die Aenderung der Temperatur nothwendig. Zwar ist der Werth von φ, oder den man ei-

gentlich berechnet von $\frac{\varphi}{\sqrt{f}}$ von der Temperatur unabhängig, und es ist z. B. gleichgültig, ob sämmtliche Beobachtungen bei der Temperatur x oder y angestellt werden. Aber auch nur die sämmtlichen. Sollte jedoch wie es in dem mehrstündigen Experiment nicht anders seyn kann, sich die Temperatur während der Beobachtung ändern, so nehmen diese Aenderungen einzelne Correctionen in Anspruch, die man in Rechnung bringen mufs. Der Einflufs der Wärme afficirt die Gröfse h oder die derselben zu Grunde liegende Funktion μ. Da ferner die Wärme auf beide Nadeln, die schwingende und ruhende, zugleich wirkt, so mufs man hier auch auf die zweite Nadel, und auf den analogen Werth von k Rücksicht nehmen. Ist w der Factor, der wegen der Wärme an h zu bringen ist, so wird dieser von den Dimensionen der Nadel abhängen, und da man aus andern Gründen beide Nadeln gleich zu nehmen hat, auch für die zweite Nadel, und somit für k gelten. Die Correctionen, die t und t_1 mit Rücksicht auf die Wärme verlangen, fallen mit der vorigen, wo φ sich änderte, ganz zusammen, nur dafs man hier statt p den Werth w einsetzen mufs. Anders verhält es sich mit der Verbesserung der beobachteten Zeiten $\vartheta, \vartheta' \vartheta_1$ etc. In der That wird $\iint \frac{\mu \mu_1 x dx dx^1}{(r+x-x_1)^2}$, nunmehr mit w^2 zu multipliciren seyn, und eben so $\iint \frac{\mu \mu_1 x_1 dx dx_1}{(r+x_1-x)^2}$, daher auch fq und fq_1. Setzt man diesen Werth in die Gleichung zwischen fq, t und ϑ, so ergiebt sich $w^2 fq = \pi^2 m \left(\frac{1}{\vartheta'^2} - \frac{w}{t^2}\right)$. Hieraus findet sich, dafs man für das beobachtete $\vartheta_1{}^2$ setzen mufs $\frac{w^2 \vartheta^{1\,2} t^2}{t^2 - \vartheta'^2 w(1-w)}$. Aehnliches findet sich für die Correction der zweiten Nadel.

Man sieht aus dem Angeführten, dafs es nothwendig

sey, aufser einer genauen Berücksichtigung der Temperatur bei diesen Versuchen auch von Zeit zu Zeit die Veränderung der tellurischen Kraft zu ermitteln, um die in der Zwischenzeit erhaltenen Werthe nach diesen Veränderungen zu corrigiren. Was die Correction wegen der Wärme anbetrifft, so ist es gleichgültig, welche Temperatur man zu Grunde legt, aber man mufs Sorge tragen, nur solche Nadeln anzuwenden, deren Verhalten gegen die Wärme man genau kennt. Ueberhaupt hängt die Sicherheit in der Bestimmung der Endgröfse von der Genauigkeit von t, ϑ etc. ab, und Fehler, die man in der Bestimmung der Entfernung beider Nadeln, oder in den Werthen von r begeht, sind von viel geringerer Bedeutung.

Noch ein Umstand verdient hier hervorgehoben zu werden, nämlich der Fall, wo die angewandten Nadeln nicht symmetrisch magnetisirt sind. Man kann diefs daraus erfahren, dafs man jede der beiden Nadeln vor jedem der beiden Pole der andern schwingen läfst. Schwingt z. B. die eine Nadel für sich allein eine Schwingung in der Zeit t, vor dem freundschaftlichen Pol der andern Nadel in der Zeit ϑ, und vor dem feindschaftlichen Pol derselben Nadel in der Zeit ϑ', so hat man für die entsprechende Kraft der ruhenden Nadel in beiden Lagen

$$fq = m\pi^2\left(\frac{1}{\vartheta^2} - \frac{1}{t^2}\right)$$

$$-fq = m\pi^2\left(\frac{1}{\vartheta'^2} - \frac{1}{t^2}\right)$$

also für den Fall einer regelmäfsigen Magnetisirung

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\vartheta^2} + \frac{1}{\vartheta'^2}\right) = \frac{1}{t^2}$$

Sollte diese Gleichung nicht erfüllt werden, so hat man in die Gleichungen, woraus fhk berechnet wird, noch Unbekannte mit r, r^3 etc. dividirt einzuführen, weil in solchem Falle die Integrale von der Form $\int \mu x^{2n} dx$ nicht verschwinden.

Es ist übrigens nicht nöthig, die Nadeln mit ihren freundschaftlichen Polen vor einander schwingen zu lassen, nur erhält man, bei der abstoſsenden Wirkung der beiden Nadeln, den Werth fhk negativ. Obgleich nun φ der Wurzel aus fhk umgekehrt proportional ist, so darf dieſs scheinbar anomale Resultat nicht befremden, in sofern $\varphi = \frac{\pi^2 m \sqrt{f}}{tt_1 \cos i \sqrt{fhk}}$ das Zeichen *minus* von fhk im Nenner also durch dasselbe Zeichen von f im Zähler aufgehoben wird. Da aber eigentlich nicht φ, sondern nur $\frac{\pi^2 m}{tt_1 \cos i \sqrt{fhk}}$ berechnet wird, so muſs man fhk positiv nehmen, um die Wurzel ausziehen zu können.

Für diejenigen, welche sich der Rechnung mit 5 Unbekannten unterziehen wollen, geben wir hier noch die einfachste Gestalt unter der, mit solcher Annahme, fhk gefunden werden kann. Wir bemerken hierbei, daſs auf den Seiten 234 und 235. unsers frühern Aufsatzes durch einen Schreibfehler die Typen von fa, fb etc. fa_1, fb_1 etc. vertauscht worden sind, so daſs man daselbst für fa, fb, immer beziehlich fa_1, fb_1 und umgekehrt zu setzen hat. Da fa fb etc. Unbekannte sind, deren Kenntniſs hier gar nicht interessirt, so hat die angezeigte Verwechselung auf die Berechnung von fhk keinen Einfluſs.

Die Bedingungsgleichung ist nunmehr:

$$\left(1-\frac{\vartheta^2}{\vartheta_1^2}\right) r^2 fhk + fa_1 + \frac{1}{r^2} fb_1 - \left(\frac{\vartheta^2}{\vartheta_1^2}\right) fa - \frac{\vartheta^2}{\vartheta_1^2}\frac{1}{r^2} fb$$
$$= \frac{m\pi^2 r^5}{2}\left(\frac{\vartheta^2}{\vartheta_1^2}\frac{1}{t^2} - \frac{1}{t_1^2}\right)$$

$$ax + y + cz - dy_1 - fz_1 = W.$$

Setzt man:

$$A = (a-a')(d''-d') - (a'-a'')(d'-d)$$
$$B = (c-c')(d''-d') - (c'-c'')(d'-d)$$
$$C = (f'-f)(d''-d') - (f''-f')(d'-d)$$
$$D = (W-W')(d''-d') - (W'-W'')(d'-d)$$

und bezeichnet die Werthe von A, B, C, D, wenn man

in ihnen sämmtliche Typen um 1 und um 2 Striche vermehrt, mit $A'B'C'D'$ und mit $A''B''C''D''$, so wird fhk oder

$$x = \frac{D(C'B''-C''B')+D'(C''B-CB'')+D''(B'C-BC')}{A(C'B''-C''B')+A'(C''B-CB'')+A''(B'C-BC')}$$

Zugleich sind $\frac{D}{A}, \frac{D'}{A'}, \frac{D''}{A''}$ drei von den Werthen, die sich unter Annahme von 3 Unbekannten aus den 5 Gleichungen ergeben, und zwar $\frac{D}{A}$ aus der ersten, zweiten, dritten, $\frac{D'}{A'}$ aus der zweiten, dritten, vierten, und endlich $\frac{D''}{A''}$ aus der dritten, vierten, fünften, der durch 5 Werthe von r und den dazu gehörigen von $\vartheta\, \vartheta^1$ etc. gebildeten Gleichungen.

Nicht allein bei der Ausmittelung der Intensität des Erdmagnetismus nach der oben angegebenen Methode, sondern überhaupt bei allen feinern magnetischen Untersuchungen, tritt die Nothwendigkeit ein, Rücksicht auf die täglichen Aenderungen der magnetischen Kraft zu nehmen. Wenn wir in unsern Arbeiten über den Einfluſs der Temperatur auf den Magnetismus, nur durch eine sehr groſse Zahl von zu allen Tageszeiten angestellten Experimenten die Unsicherheit zu entfernen hofften, die diese Variation ihnen geben muſste, so war dieſs der einzige Weg, der uns damals übrig blieb, weil die beobachteten Veränderungen der magnetischen Kraft von der Temperatur selbst abhängen, und die wirklichen Aenderungen erst mittelst der Wärmecorrection aus ihnen berechnet werden können. Jetzt, da diese Berechnung uns möglich ist, schien es nicht überflüssig, die Variationen des tellurischen Magnetismus zu untersuchen, weil, wie wir glauben, die bisherigen Data zu einer nähern Bestimmung derselben nicht ganz ausreichen. Wir erinnern daran, daſs es nach neuern Arbeiten von Hansteen in Vergleich mit seinen frühern oder mit denen anderer Physi-

ker durchaus zweifelhaft bleibt, ob die magnetische Intensität im Sommer stärker oder schwächer sey, als im Winter. Die Wärmecorrection, die Hansteen später anwandte, hat das Resultat seiner früheren Beobachtungen, daſs das letztere der Fall sey, in das entgegengesetzte verwandelt, und dürfte leicht noch andre gegebene Facta verändern. Wir geben hier eine Zusammenstellung der vorgefundenen, sowohl corrigirten als nicht corrigirten, Angaben der täglichen Variation, wozu wir die Data aus den Arbeiten von Foster, Christie, Kupffer, Hansteen und Reich entnehmen, und fügen ihnen auch ein von uns gefundenes Resultat bei.

I. Rofs u. Foster Port Bowen Mai		II. Christie London Mai		III. Hansteen Christiania Mai		IV. Kupffer Kasan Mai		V. Foster Treurenburghbay Juli		VI. Reich Freyberg Mai		VII. Berlin Mai	
9^h *a.m.*	1,00000	8^h *a.m.*	1,0014	8^h *a.m.*	1,00034	8^h *a.m.*	1,00000	$7\frac{1}{2}^h$ *a.m.*	1,0000	7^h *a.m.*	1,0000		
11	1,00977	$10\frac{1}{2}$	1,0000	$10\frac{1}{2}$	1,00000							9^h *a.m.*	1,0000
1 *p.m.*	1,02886												
5	1,04941	4 *p.m.*	1,00175	4 *p.m.*	1,00299			$5\frac{1}{2}$ *p.m.*	1,01899				
7	1,05173	$7\frac{1}{2}$	1,00220	7	1,00294	6 *p.m.*	1,00155	$6\frac{1}{2}$	1,00910				
8	1,04802	$9\frac{1}{2}$	1,00231	$10\frac{1}{2}$	1,00191			$9\frac{1}{2}$	1,01430	8 *p.m.*	1,00143	9 *p.m.*	1,00426
Variat. Verhältn.	1,04802		1,00231		1,00299		1,00155		1,01899		1,00143		1,00426

Von den angeführten Intensitäten ist Reihe II. und VII. nach einer direct gefundenen Wärmecorrection verbessert, IV. nach einer aus theoretischen Gründen geschlossenen, VI. ist aus Beobachtungen, die bei fast gleicher Temperatur angestellt worden, berechnet, I., III., V. sind nicht verbessert. Die Resultate in II. sind durch Beobachtungen eigenthümlicher Art und nicht durch die gewöhnliche Methode der horizontalen Schwingungen erhalten. Christie nämlich hat sich der Methode bedient, die Biot vorschlug, um die tägliche Declinationsänderungen zu vergröfsern, indem er diese letzteren durch eine Bestimmung der beweglichen Nadel in 2 Lagen in *O* und *W*, in welchen sie von den beiden angewandten, im Meridian liegenden Magnetstäben gehalten wird, eliminirte. Diese Art der Beobachtung empfiehlt sich durch Bequemlichkeit und geringe Zeit, die sie erfordert, und würde kaum etwas zu wünschen übrig lassen, wenn sie nicht, zur möglichen Ausführung der Rechnung, mehrere nicht motivirte Annahmen mit sich führte. Wir rechnen hierunter hauptsächlich die Berücksichtigung nur eines Punktes in jeder Hälfte der beiden Magnetstäbe und der beweglichen Nadel, so wie die Ermittelung dieses Punktes, und die Annahme einer gleichen Intensität und magnetischen Vertheilung in den ruhenden Magneten.

Die übrigen Beobachtungen betreffen die Oscillationsdauer einer horizontal schwingenden Nadel, und geben daher die mittlere Intensität des Erdmagnetismus während eines kleinern oder gröfsern Zeitraums, der in III. nur etwas über 800″ beträgt, während er in VI. zu 6100″ ausgedehnt ist. Es scheint nicht rathsam, eine so grofse Beobachtungszeit zu wählen, die, wenn die Intensität sich auf ihren Gränzzuständen nur kurze Zeit erhält, den Unterschied zwischen Maximum und Minimum leicht kleiner ergeben kann, als er wirklich ist. Wir finden in der That in der Reihe VI. die kleinste tägliche Aenderung, das Verhältnifs nämlich des Maximums zum Minimum

=1,00143, eine Zahl, die von der Variation IV. =1,00155 nicht viel abweicht. Obgleich diese Uebereinstimmung einer einzeln stehenden Beobachtung (VI.) mit dem aus 30 Beobachtungen gezogenen Mittel (IV.) nur zufällig ist und in den übrigen Monaten keinesweges statt findet (in den Monaten October, Januar, Februar giebt VI. das Max. des Morgens, IV. hingegen des Abends), so ist doch die Kleinheit dieser Variationen, und der Umstand, daſs beide Reihen von Beobachtungen an ähnlichen Gambey'-schen sehr langen Nadeln angestellt sind, auffallend. — Wir haben daher an der Gambeyschen, von Herrn von Humboldt zur Untersuchung der Declinationsveränderung gebrauchten Nadel, in Gemeinschaft mit Herrn Dove, einige Beobachtungen gemacht, die uns jedoch keine so ungewöhnliche geringe Veränderung zeigten, als die angeführten Beobachtungen ergeben. Das Einstellen des Microscops, welches bei den Schwingungen dieser Nadel, wegen Verrückung des Meridians nothwendig ist, vermieden wir dadurch, daſs wir zu Anfang und zu Ende der Beobachtung das Antreten der Nadel an den Faden des Microscops von jeder Seite bestimmten, und aus den auf diese Weise erhaltenen zwei Beobachtungen das Mittel nahmen, wodurch der Einfluſs der veränderten Lage des Meridians auf die Oscillationsdauer eliminirt wurde Dieſs Verfahren schien uns sicherer, als das Einstellen des Microscops, wobei der kleinste Fehler bei der langsamen Bewegung der Nadel einen erheblichen Irrthum nach sich ziehen kann. Wir fanden am 9ten Juli 0^{h} *a. m.* die Zeit von 54 Oscill. =959",8, um $7^{h}\frac{1}{2}$ *p. m.* 958",7, daraus das Verhältniſs der Intensität des Abends zu der des Morgens = 1,00229, wobei noch zu bemerken ist, daſs die Stunden nicht die günstigsten für die Extreme der täglichen Aenderung waren. Im Allgemeinen scheint uns die Gambey'sche Declinationsnadel zu Intensitätsversuchen nicht geeignet, da die einzelnen Schwingungen noch auſser der Bewegung, die ihnen die Elongation giebt,

von dem Fortrücken des Meridians afficirt werden, dessen Einfluſs auf die beobachtete Zeit beschleunigend oder hemmend seyn kann, ein Nachtheil der durch die hier unnöthige Reduction auf Schwingungen in unendlich kleinen Bogen nicht aufgewogen wird.

Unsere ersten Versuche, die tägliche Aenderung der magnetischen Intensität zu bestimmen, wurden in Schulzendorf, einem zwei Meilen von Berlin entfernten Dorfe, angestellt. Der Schwingungsapparat befand sich auf einem freien Platze auf einem in die Erde gegrabenen Tisch, und war durch ein Zelt vor dem Wetter geschützt. Der Faden des an demselben befestigten Microscops, der mit dem Nullstrich der untern Theilung übereinkam, wurde sehr genau in den magn. Meridian gestellt, eine Vorsicht, die nothwendig wird, wenn man, wie es wünschenswerth seyn könnte, nur die Antritte an derselben Seite des Fadens beobachten will. Die Temperatur der Luft wurde durch ein in dem Apparat stehendes, sehr sensibles Thermometer gemessen. Die angewandte cylindrische Nadel 34‴ lang 0‴,93 dick, war von dem bleibenden Einfluſs der Temperatur befreit, und erhielt die Correction wegen des vorübergehenden Einflusses durch die Formel:

$$J' = J(1 - 0{,}000324(t' - t).d)$$

Tag	Stunde	Dauer von 300 Oscill.	Temperatur	Intensität auf 15° R. reducirt.
May 4.	4h 30 *p. m.*	910″,8	15,°4	1,00000
- -	5 49	911 ,2	15, 6	1—0,000818
- -	6 48	909 ,2	11	1+0,00250
- -	7 55	909 ,6	9, 6	1+0,00099
- -	8 57	910 ,8	8	1—0,00223
- -	10	909 ,2	6, 6	1+0,00086
- -	10 55	911 ,2	5, 8	1—0,003765
- 5.	0 *a. m.*	911 ,2	5	1—0,004015
- -	0 55	910 ,6	4	1—0,003172
- -	2 1	910 ,8	3, 4	1—0,003610
- -	3	912 ,0	2, 8	1—0,006230

Tag		Stunde		Dauer von 300 Oscill.	Temperatur	Intensität auf 15° R. reducirt.
Mai	5.	3^h	55 *a. m.*	911″,6	2°,2	1—0,005717
-	-	4	55	911 ,6	2	1—0,005777
-	-	5	57	912 ,4	6 ,6	1—0,006145
-	-	7		913 ,0	11 ,4	1—0,006008
-	-	7	59	913 ,2	13 ,7	1—0,005757
-	-	9		914 ,0	15 ,8	1—0,006871
-	-	9	56	913 ,6	15 ,8	1—0,006000
-	-	10	55	913 ,2	16	1—0,005071
-	-	11	55	913 ,4	16 ,2	1—0,005447
-	-	12	58 *p m.*	913 ,2	17 ,6	1—0,004593
-	-	2	30	913 ,0	18 ,2	1—0,003978
-	-	6	14	911 ,4	17 ,8	1—0,000597
-	-	7	25	910 ,8	12	1—0,001020
-	6.	8	4 *a. m.*	914 ,4	15 ,3	1—0,007888
-	-	11	55	914 ,2	19 ,2	1—0,006923
-	-	4	*p. m.*	914 ,4	25 ,2	1—0,004932
-	-	7	35	913 ,0	16 ,4	1—0,004515
-	-	9	25	911 ,2	11 ,6	1—0,002017
-	7.	7	56 *a. m.*	913 ,6	14 ,6	1—0,006459
-	-	11	49	914 ,6	21	1—0,006627
-	-	3	43 *p. m.*	913 ,2	18 ,2	1—0,004414
-	-	7	26	911 ,6	12 ,4	1—0,002653
-	8.	7	55 *a. m.*	913 ,2	6 ,8	1—0,007826
-	-	11	51	913 ,8	13	1—0,007300
-	-	7	14 *p. m.*	910 ,8	10	1—0,001620
-	9.	7	22 *a. m.*	913 ,8	7 ,1	1—0,009039
-	-	11	43	913 ,6	11 ,0	1—0,007418
-	-	7	50 *p. m.*	913 ,0	8 ,4	1—0,006853
-	10.	10	40 *a. m.*	915 ,2	4	1—0,013123
-	-	7	*p. m.*	913 ,4	5	1—0,00888
-	11.	11	40 *a. m.*	918 ,8	10	1—0,018877
-	-	7	20 *p. m.*	909 ,8	12 ,4	1+0,001140
-	12.	10	*a. m.*	915 ,2	13 ,7	1—0,010223
-	-	7	48 *p. m.*	911 ,6	11 ,4	1—0,002825
-	13.	9	32 *a. m.*	914 ,7	13	1—0,009256
-	-	8	50 *p. m.*	912 ,2	9 ,6	1—0,004819

Die Intensität hat, wie man aus den stündlichen Beobachtungen am 4ten und 5ten May sieht, einen regelmäſsigen Gang. Sie fällt vom Maximum, welches um 7^h 55′ Abends

eintrat, schnell ab, kommt dem Minimum schon um 3 Uhr Morgens sehr nah, erhält sich auf diesem Stande bis um 9 Uhr Morgens, wo sie das wirkliche Minimum erreicht, und steigt dann allmählig zum Maximum auf. Das Mittel aller Beobachtungen vom 4ten May 4^h 30 *p. m.* bis 5ten May 2^h 30′ *p. m.* giebt die Intensität = 1—0,002107, während eine Abend- und Morgen-Beobachtung (7^h 55′ *p. m.* und 7^h 39 *a. m.*) die mittlere Intensität = 1—0,00239 finden läfst. Anomal sind die Beobachtungen am 10ten, 11. und 12. May, und stehen weder mit den vorhergehenden noch mit den folgenden in Uebereinstimmung; sie sind daher von der Berechnung des Mittels ausgeschlossen worden. — Die nun folgenden Beobachtungen wurden an einer andern Nadel in der Stadt im Zimmer angestellt. Um sie mit den aufgeführten vergleichen zu können, wurde diese Nadel im Zimmer, und die früher angewandte im Freien zu einer und derselben Zeit beobachtet, und so das Verhältnifs ihrer Intensitäten gefunden.

Tag		Stunde		Dauer von 150 Oscill.	Temperatur	Intensität auf 15° R. reducirt.
Mai	21.	9^h	11 *a. m.*	898″,4	13°,2	1—0,009098
-	-	2	8 *p. m.*	897 ,0	14	1—0,005365
-	-	9		897 ,0	14	1—0,005365
-	22.	9	7 *a. m.*	898 ,8	14 ,2	1—0,009187
-	-	9	*p. m.*	897 ,2	14 ,8	1—0,005182
-	23.	9	8 *a. m.*	898 ,6	15 ,1	1—0,009121
-	-	10	*p. m.*	897 ,0	15 ,2	1—0,004426
-	24.	9	23 *a. m.*	898 ,6	16 ,2	1—0,007179
-	-	9	37 *p. m.*	896 ,0	16	1—0,001579
-	-	9	56	896	16	1—0,001579
-	25.	9	9 *a. m.*	898 ,4	16 ,6	1—0,006421
-	-	9	37 *p. m.*	897 ,0	16	1—0,003790
-	26.	9	11 *a. m.*	897 ,6	15 ,8	1—0,005280
-	-	9	*a. m.*	896 ,8	14 ,4	1—0,002603
-	27.	9	8 *a. m.*	898 ,0	15 ,2	1—0,006640
-	-	8	42 *p. m.*	896 ,0	15 ,2	1—0,002202
-	-	9		896	15 ,2	1—0,002202

Tag	Stunde	Zeit von 150 Oscill.	Temperatur	Intensität auf 15° R. reducirt.
Mai 28.	9h 20 *a. m.*	898",2	14°,8	1—0,007396
- -	9 40 *p. m.*	896 ,2	14 ,6	1—0,003120
- 29.	9 16 *a. m.*	897 ,4	13 ,8	1—0,006411
- -	5 20 *p. m.*	897 ,2	14	1—0,005809
- -	9	896 ,6	13 ,8	1—0,004637
- 30.	9 12 *a. m.*	898 ,0	13 ,6	1—0,007897
- -	4 30 *p. m.*	896 ,4	14 ,2	1—0,003876
- -	9 8	896 ,0	13 ,8	1—0,003304
- 31.	9 37 *a. m.*	897 ,6	13 ,6	1—0,007012
Juni 1.	9 *a. m.*	897 ,0	14 ,4	1—0,005047
- -	9 *p. m.*	896 ,2	14 ,6	1—0,003120
- 2.	9 25 *a. m.*	899 ,0	15	1—0,009003
- -	11 52	897 ,0	15 ,4	1—0,004263
- -	7 24 *p. m.*	897 ,2	15 ,2	1—0,004874
- 3.	10 *a. m.*	898 ,4	15 ,8	1—0,007050
- -	9 *p. m.*	897 ,4	15 ,8	1—0,004837
- 4.	9 7 *a. m.*	898 ,4	16 ,4	1—0,006579
- -	9 *p. m.*	899 ,4	16 ,4	1—0,008878
- -	11 24	898 ,4	16 ,6	1—0,006421
- 5.	9 *a. m.*	899 ,0	16 ,2	1—0,008062
- -	8 16 *p. m.*	897 ,6	16 ,8	1—0,004492
- 6.	9 17 *a. m.*	899 ,0	17 ,0	1—0,007433
- -	10 *p. m.*	898 ,4	17 ,0	1—0,006107
- 7.	9 5 *a. m.*	898 ,4	16 ,8	1—0,006165
- -	9 *p. m.*	897 ,6	16 ,2	1—0,004965
- 8.	9 2 *a. m.*	899 ,2	17 ,2	1—0,007698
- -	8 *p. m.*	898 ,0	17 ,1	1—0,005146
- 9.	9 27 *a. m.*	899 ,2	16 ,7	1—0,008116
- -	8 1 *p. m.*	898 ,4	17 ,4	1—0,005793
- 10.	9 5 *a. m.*	901 ,2	17 ,1	1—0,012199
- -	9 *p. m.*	897 ,2	17	1—0,003447
- 11.	9 13 *a. m.*	900 ,2	17 ,8	1—0,009449
- -	9 *p. m.*	896 ,6	16 ,2	1—0,002744
- 12.	9 7 *a. m.*	899 ,6	16 ,1	1—0,009235
- -	8 59 *p. m.*	896 ,2	16 ,2	1—0,001854
- 13.	9 18 *a. m.*	899 ,4	15 ,7	1—0,009340
- -	9 *p. m.*	897 ,2	15 ,6	1—0,004555
- 14.	9 10 *a. m.*	898 ,8	15 ,4	1—0,008248
- -	9 7 *p. m.*	897 ,6	15 ,0	1—0,005909

Tag

Tag	Stunde	Dauer von 150 Oscill	Temperatur	Intensität auf 15° R. reducirt
Juni 15.	9^h 9' *a. m.*	898",8	14°,8	1—0,008721
- -	9 26 *p. m.*	898 ,4	15	1—0,007678
- 16.	9 6 *a. m.*	899 ,6	14 ,6	1—0,010741
- -	9 *p. m.*	897 ,4	14 ,6	1—0,005785
- 17.	9 12 *a. m.*	899 ,6	14 ,8	1—0,010483
- -	8 57 *p. m.*	899 ,0	14 ,6	1—0,009320
- 18.	10 *a. m.*	896 ,6	14 ,6	1—0,004009
- -	8 *p. m.*	895 ,2	14 ,0	1—0,001361
- 19.	8 55 *a. m.*	897 ,2	14 ,6	1—0,005341
- -	11 40	897 ,8	14 ,7	1—0,006591
- -	3 55 *p. m.*	898 ,4	14 ,9	1—0,007758
- -	7 10	896 ,0	14 ,5	1—0,002754
- 20.	8 55 *a. m.*	898 ,0	14 ,5	1—0,007192
- -	9 *p. m.*	896 ,0	13 ,8	1—0,003304
- 21.	9 14 *a. m.*	898 ,0	13 ,8	1—0,007738
- -	8 6 *p. m.*	897 ,0	14 ,1	1—0,005286
- -	9 6	896 ,8	14 ,3	1—0,004683
- 22.	9 8 *a. m.*	897 ,6	14 ,2	1—0,006541
- -	9 13 *p. m.*	896 ,4	14 ,4	1—0,003714
- 23.	9 10 *a. m.*	899 ,2	14 ,3	1—0,009989
- -	9 42 *p. m.*	897 ,0	14 ,4	1—0,005017
- 24.	9 2 *a. m.*	899 ,4	13 ,9	1—0,010746
- -	0 27 *p. m.*	899 ,4	14 ,3	1—0,010360
- -	8 52 *p. m.*	897 ,2	14 ,5	1—0,006064

Diese bis zum Solstitium fortgeführte Tabelle giebt im Juni eine Schwächung der Intensität der magnetischen Kraft mit Verringerung der täglichen Variation, wie folgende Uebersicht zeigt.

Mittlere Intensität

	des Morgens	des Abends	des Tages	Variationsverhältnifs
5. — 13. Mai	1—0,007873	1—0,003164	1—0,005519	1,00426
21. — 29.	1—0,007415	1—0,003656	1—0,005535	
30. Mai 7. Juni	1—0,007138	1—0,004642	1—0,005890	1,00321
8. Jun. 24.	1—0,008530	1—0,004649	1—0,006589	

Das Verhältnifs der täglichen Variation im Mai zu der im Juni ist =1,00104, d. h. die tägliche Aenderung ist im Juni kleiner als im Mai. Dasselbe findet sich aus Hansteen's Beobachtungen, die den Exponent des Verhältnisses = 1,00031 geben, das Umgekehrte aber aus Kupffer's Beobachtungen, bei denen das Verhältnifs =0,999896 ist. Vergleichende Beobachtungen hatten uns gezeigt, dafs der Magnetismus des Hauses schwächend auf die Intensität unserer Nadeln wirkte, und es blieb zu untersuchen, ob derselbe auch Einflufs auf den berechneten Gang der täglichen Aenderung habe. Wir machten deshalb am 25. Juni gleichzeitige Brobachtungen zweier Nadeln im Hause und im Freien, die uns folgende Intensitäten gaben:

	im Freien	im Hause	Differenz
11^h 54 *a. m.*	1—0,007222	1—0,008340	+0,001118
4 54 *p. m.*	1—0,003004	1—0,004657	+0,001654
5 54	1—0,007085	1—0,005211	— 0,001874
6 54	1—0,004515	1—0,003625	—0,000890

Die Uebereinstimmung ist genügend, da die Differenzen in *plus* und *minus* innerhalb des Beobachtungsfehlers von 0,4 liegen, der jeder dieser Intensitäten eine Unsicherheit von ungefähr 0,0009 giebt.

Schliefslich braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs das, was wir von der magnetischen Kraft der Erde gesagt haben, nur von der horizontalen Componente derselben zu verstehen ist, und dafs daher die erwiesene Aenderung in der Schwingungsdauer der horizontalen Nadel eben sowohl in Veränderung der Intensität des Erdmagnetismus, als der Inclination ihren Grund haben kann. Fast alle Beobachter des besprochenen Phänomens sind geneigt, letztere als Hauptsache anzusehen, eine Meinung, welche die Analogie der Declinationsänderung für sich hat, deren Richtigkeit aber auf directem Wege zu prüfen

wohl nicht so leicht seyn möchte, und dann auch nur in höhern Breiten geschehen könnte. Unsere im Mai gefundene Variation verlangt allerdings nur eine Aenderung der Inclination von 5 Minuten.

Wenn übrigens Capt. Foster die Schwingungszeiten der horizontalen und der verticalen Nadel mit einander vergleicht, und daraus folgert, dafs die Veränderungen der Intensität denen der Inclination zukommen, so müssen wir gestehen, dafs wir in seinen Beobachtungen Alles, nur keinen Grund zur Unterstützung dieser Behauptung gefunden haben.

II. *Untersuchung einiger neuer Phänomene beim Farbenspiel des Labradors;* *von Nils Nordenskjöld.*

(Aus den *Kongl. Vet. Acad. Handling.* übers. von Dr. J. Senff) *).

Beim Wiederaufnehmen einer sehr alten Eisengrube bei Ojamo, im Kirchspiele Lojo in Finnland, wurde nach und nach eine Menge Labrador gefunden, der sich vor andern durch einen hohen Grad von Durchscheinenheit und beinahe Farblosigkeit des durchgehenden Lichtes auszeichnete. Da dieser Labrador aufserdem mehr Farben reflectirte, als der gewöhnliche, so liefs ich einige Stücken schleifen, und beobachtete daran die auffallende Erscheinung, dafs das Farbenspiel regelmäfsige Figuren bildete, von vielen sehr klaren und reinen Farben, an Schönheit die weit übertreffend, welche Brewster mit polarisirtem Lichte an mehreren Mineralien hervorrief. Eine nähere

*) Eine vorläufige Nachricht von diesen merkwürdigen Erscheinungen am Labrador erhielten die Leser durch Herrn Dr. Senff bereits im Bd. 93. S. 352. dieser Annal. *P.*

Untersuchung der Farbenerscheinungen dieses Minerals, zeigte verschiedene früher noch nicht beobachtete Phänomene, die ich hier beschreiben will. Wenn dieses noch nicht mit der Ausführlichkeit geschieht, welche die Mannigfaltigkeit der Erscheinung fordert, so glaube ich dennoch, dafs das Wenige, welches ich beobachtete, der Aufmerksamkeit werth sey. Der einzige, der sich vor mir etwas näher mit dem Farbenspiel des Labradors beschäftigt hat, ist Hessel *). Aber er richtete seine Aufmerksamkeit nur auf den gewöhnlichen Labrador, der sich auf keine Weise mit dem vergleichen kann, den ich im Folgenden beschreiben will. Gleichwohl ist es nicht meine Absicht, den Labrador von Ojamo als eine eigene Mineralspecies anzusehen; er liefert nur einen neuen Beweis, dafs die Atome durchsichtiger Körper für die Brechung des Lichtes auf verschiedene Weise geordnet seyn können, ohne dafs man sonst hinsichtlich der Durchgänge und anderen mineralogischen Verhaltens irgend einen Unterschied wahrnehmen könnte.

Dafs der mineralogische Charakter dieses Fossils derselbe ist, wie beim gewöhnlichen Labrador, ersieht man aus Folgendem:

das specifische Gewicht ist =2,692 — 2,696, die Härte =6.

Das Verhalten vor dem Löthrohr ist dem des amerikanischen Labradors ganz gleich, selbst bei der Behandlung mit Nickeloxyd **). Der Durchgänge sind, wie beim Feldspath, drei mit ungleichem Grade von Deutlichkeit. Wenn man den deutlichsten Durchgang *P* nennt, den

*) Kastner's Archiv X. 273.

**) Das Farbenspiel verschwindet durch Glühen; wird aber ein glühendes Stück mit Boraxglas geschmolzen, so kommt das Farbenspiel wieder, und man bemerkt es sehr deutlich in der Kugel, so lange noch ein Stück unaufgelöst ist. Dieses stimmt ganz mit dem amerikanischen überein.

weniger deutlichen *M* und den undeutlichsten *T* *), so ist zufolge eines Mittels aus vielen Messungen mit dem Wollaston'schen Goniometer:

$$P - M = 93°28'$$
$$P - T = 114\ 48$$
$$T - M = 119\ 16$$

ein Verhalten das nur wenig von dem des Labradors im Allgemeinen abweichen möchte. Das Refractions-Vermögen bestimmte ich durch ein Prisma, das aus einem sehr klaren Stücke geschliffen, war =1,633.

Eine ungefähre Idee von den auffallenden Farben, welche Stücke eines einfachen Krystalles zeigen, wenn sie parallel dem Durchgange *M* geschliffen sind, erhält man durch Fig. 1. Taf. I.

Am leichtesten beobachtet man das Farbenspiel, wenn das Mineral auf eine bewegliche Scheibe gelegt ist, so dafs die geschliffe Fläche parallel mit der Scheibe liegt, welche eine horizontale Stellung hat.

Der Beobachter stellt sich zwischen das Instrument und das Fenster, durch welches das Licht einfällt, und dreht die Scheibe um ihre Achse, bis das Farbenspiel sich am deutlichsten zeigt. Die Grenzen, innerhalb welcher das Bild erscheint, sind keineswegs scharf, indessen kann man die Scheibe nicht über 30° nach beiden Seiten drehen, ohne dafs es nicht ganz verschwindet.

Bei näherer Beobachtung eines Stückes, bei dem das Farbenspiel vollständig ist, findet man gewöhnlich einen dunkeln Kern, umgeben von mehreren gefärbten Zonen,

*) Nach den Bestimmungen von Mohs ist der Durchgang

$$M = \bar{P}r + \infty;\ P = \frac{\bar{P}r}{2} \text{ und } T = l\left(\frac{(\bar{P}r + \infty)^3}{2}\right)$$

Der Mangel an Individuen mit äufsern Krystallflächen hat es unmöglich gemacht, diese mit jener Varietät zu vergleichen.

abwechselnd mit dunklem und zunächst der Krystall-Grenze mit einem farblosen Rande umgeben. Das Bild eines so ausgebildeten Krystalles zeigt folgende Ordnung von Farben (Fig. 2. Taf. I.).

a) In der Mitte ein dunkler Kern, zuweilen mit bläulich grünem Schein gefleckt;
b) gelb oder, besonders zur Seite *d*, orange mit roth gemischt;
d) Purpur, nach der Seite *e* in das schönste blau übergehend;
e) gelblich weifs, stark glänzend;
f) farblose Zone;
g) gelblich weifs, stark glänzend;
h) das schönste Blau mit Purpur, nach der Seite *l*;
l) Brandgelb und Orange;
m) farblose Zone, welche das Bild umgiebt, hie und da scheint sie bläulich gefleckt.

Die Richtung, in welcher das Licht auf den Krystall fällt, und dessen Intensität wirken viel auf die Farben-Nüançen der Zonen. So z. B., wenn das Licht sehr schief auf die schillernde Fläche fällt, fallen *e* und *g* stark in's Grasgrüne, während die blaue Farbe in *d* und *h* weniger klar erscheint. Wird der Stein auf der andern Seite so geschliffen, dafs er eine dünne Scheibe bildet, so erscheinen auf dieser dieselben Figuren und Farben, als auf der ersten. Die ungefärbten Zonen bleiben auf beiden Seiten der Scheibe sich gleich. Ist das Stück dick, so können die Figuren in soweit ungleich seyn, dafs z. B. auf der einen Seite ein schiefer Rhombus, auf der andern ein Sechseck erscheint. Diese Ungleichheit beruht, so zu sagen, auf einer gewissen Decreszens während der Krystallbildung; die Analogie läfst sich aber doch nachweisen, wenn man die zusammengehörigen Zonen vergleicht.

Schleift man ein schillerndes Stück parallel mit der

Durchgangsfläche *T*, so dafs die farbigen Zonen abgeschliffen werden, so findet man, dafs in einer gewissen Direction die Stellen die im Hauptbilde die ungefärbten Zonen seyn sollten, auf dieser Seite mit einem schönen blauen Schein gefärbt sind. Sind die Zonen nicht wohl vertheilt, sondern dicht in einander gemischt, so spielt die ganze abgeschliffene Seite mit einem schönen blauen Schein. Ich habe nicht gefunden, dafs diese Farbe variire, aufser dafs sie ein höheres Blau wird, wenn das Mineral dunkel und undurchsichtig ist. Sobald der Stein nicht vollkommen parallel mit dem Durchgange *M* geschliffen ist, so entsteht in einem und demselben Individuum ein anderes Bild, in entgegengesetzter Lage zum Hauptbilde, von welchem ich Anfangs glaubte, dafs es dem Mineral eigentlich angehöre, weshalb ich ihm den Namen eines Nebenbildes gab; an ungeschliffenen Stücken war es indessen nie sichtbar, und dadurch geleitet, glaubte ich, dafs es nur durch die Reflexion der stark glänzenden Zonen *e* und *g* zwischen der geschliffenen Fläche und dem Durchgange *M* entstehe.

Dieses Bild hat jedoch das Eigenthümliche, dafs die Stellen, die im eigentlichen Bilde dunkel sind, hier mit einem hellen bläulichen Schein gefärbt sind; aber die im Hauptbilde gefärbten Zonen sind dagegen im Nebenbilde dunkel. Die Lage derselben zum Hauptbilde hängt ganz und gar vom Schleifen ab.

Das Mineral hat eine auffallende Neigung Doppel-Krystalle zu bilden. Sehr selten liegt die Hälfte des einen Krystalles um 180° gedreht gegen die Hälfte des anderen, aber gewöhnlich so, dafs die Lamellen beider Krystalle schichtweise auf einander liegen. Diese Verdoppelung geschieht auf zwei Arten: entweder nach der Fläche *M*, oder auch nach der Fläche *P*. Der erste Umstand scheint keinen Einflufs auf das Farbenspiel zu haben, aber auf der Fläche *P* erscheinen einspringende Winkel von ungefähr 173° und 187°. Im letzten Falle

bekommt die Fläche *M* ein welliges oder streifiges Ansehen, und wenn der Stein geschliffen wird, sieht man zwei Bilder, jedes durch ungefärbte Linien querüber den ganzen Stein unterbrochen, die aber im andern Bilde Farbenspiel zeigen. Manchmal sind die Lamellen so dünn, dafs zwei Bilder in verschiedener Richtung zu sehen sind, ohne dafs ungefärbte Streifen mit dem Auge wahrgenommen würden *).

Stellt man das Auge senkrecht gegen die schillernde Fläche des Steins, und scheint das Licht so darauf, dafs das Farbenspiel deutlich wird, so erscheinen nach einer Umdrehung der Scheibe von 180° die Bilder wieder. An einem solchen Doppel-Krystall liegt die Hälfte des einen Krystalls gegen die des Andern um 180° nach der Richtung des Durchganges *P* gedreht; eben hier scheint es, dafs, besonders an der Grenze, die Lamellen der beiden Krystalle schichtweise an einander liegen. Die Winkel und die Reihenfolge der Farben sind bei den zusammengesetzten Krystallen ebenso wie sie von den einfachen oben angegeben sind. Auf dem Durchgange *T* erscheint jedoch nur ein einziges Bild gewöhnlich schön blau.

Die Winkel und die Bedingungen, unter welchen die Bilder erscheinen, zu bestimmen, hat mehr Schwierigkeiten, als man von vornherein denken sollte. Ich bediente mir dazu theils des Wollaston'schen Goniometers, theils eines Instruments, welches ich mir 1818 machen liefs, um Krystalle mit nicht spiegelnden Flächen zu messen. Anstatt des letzteren kann man aber auch ein Astrolabium,

*) Jedes dieser beiden Bilder kann, wenn der Stein geschliffen ist, sein Nebenbild haben, so dafs das Farbenspiel in vier Directionen erscheint. Die geschliffenen Labradore von Nordamerika zeigen oft diese Art Zwillings-Krystalle; doch habe ich bei dieser Varietät nirgends Nebenbilder finden können, die einzig den Labradoren von Ojamo anzugehören scheinen.

an welchem das Fernrohr abgenommen ist, ganz wohl gebrauchen.

Stellt man den Durchgang, auf welchem das Hauptbild erscheint, parallel mit der Scheibe des Instruments, und das Auge rechtwinklig darauf, so kann man mittelst eines Haarkreuzes die Winkel der Farbenfiguren graphisch messen. Die gewöhnlichste Figur ist ein schiefer Rhombus *ABCD* Fig. 3. Taf. I., an welchem jedoch oft 2 oder alle 4 Ecken abgestumpft sind, so dafs ein Sechseck wie *FGHKLM* entsteht; der deutlichste Durchgang *P* geht parallel mit der Richtung *ac*, so dafs die Ebene *aBDc*, und der Durchgang *P* sich in dieser Richtung *ac* unter einen Winkel von 87° schneiden. Der Durchgang *T* geht parallel *db*, so dafs die Ebene *bdBA*, und der Durchgang sich in *db* unter ungefähr 119°16′ schneiden. Nach einem Mittel aus mehreren Messungen ist

der Winkel $BAC = 84°$

$GFC = GHD = 116°$ *) folglich

$ABD = 96°$ und $FGH = 128°$

Wird der Stein mit dem Lichte einer argand'schen Lampe beleuchtet, so kann man beinahe die Winkel messen, unter welchen die Farbenbilder erscheinen. Man stelle Auge und Lampe beide in eine Ebene, und den Stein mit seiner schillernden Durchgangsfläche perpendikulär darauf, und richte es so ein, dafs man, bei der Beobachtung, sowohl den Winkel, welchen das Licht mit der schillernden Fläche bildet, als auch den, welchen das Auge mit derselben macht, messen kann. Kann die Scheibe, auf welcher der Stein befestigt ist, um ihre Axe parallel mit sich selbst, also auch mit der schillernden Fläche ge-

*) Ich habe Ursache zu glauben, dafs *GFC* und *GHD* nicht vollkommen gleich sind; aber die Ungleichheiten, welche ich gefunden habe, waren so verschieden an verschiedenen Individuen, dafs es nicht möglich war sie näher zu bestimmen. Vermuthlich ist *GHD* um 2—3° gröfser als *GFC*.

dreht werden, so findet man bald, dafs die Linie xmy in der die Ebene des Auges und des Lichtes die reflecti rende Fläche schneidet, und in welcher das Bild in sei ner gröfsten Deutlichkeit erscheint, senkrecht auf CD ist.

Sey AB Figur 4 und 5. Tafel I. die Fläche de: Steins, wo sie von der Ebene des Auges und Lichts ge schnitten wird; Xm der einfallende Lichtstrahl einer argandschen Lampe, die so weit entfernt wird, als es die Deutlichkeit des Farbenspiels erlaubt; Ym der farbig reflectirte Lichtstrahl, den das Auge in Y sieht. Bei einer solchen Einrichtung, dafs man die Winkel XmB und YmB messen konnte, habe ich XmB von 10° zu 10° zunehmen lassen, während ich YmB für jeden Versuch beobachtete. Mifst man einen Krystall, dessen M Fläche geschliffen und so gestellt ist, dafs die Ebene des Auges und Lichts senkrecht auf dieser Fläche und der Linie CD (Fig. 3. Taf. I.) ist, so findet man, dafs, unter welchen Winkel das Licht auch auf AB falle, die Summe der Winkel YmB und XmB immer dieselbe ist. Der Punkt, wo das Bild am deutlichsten ist, bestimmt sich nicht so leicht, dafs nicht eine Abweichung von mehreren Graden in den einzelnen Versuchen entstehen sollte, aber man findet doch, wenn man das Mittel aus mehreren Versuchen nimmt, dafs die Summe bei kleinen Einfallswinkeln dieselbe ist, wie bei grofsen. Geschieht die Messung in irgend einer andern Direction, die nicht senkrecht auf CD (Fig. 3. Taf. I.) ist, so verhält es sich anders, und die Summen werden um so kleiner, je gröfser der Unterschied zwischen dem Einfallswinkel und dem Winkel des Bildes ist.

Sey O der Spiegel eines in L angenommenen Lichtes, so dafs $\angle OmL = \angle YmX$ ist, dann wird der Winkel OmY allezeit derselbe bleiben, wie sich auch $OmL = YmX$ verändern möge. Dieses kann man am leichtesten untersuchen, wenn man mit dem Wollaston'schen Goniometer den Winkel zwischen dem Spiegel des Lichtes und

dem Farbenbilde für verschiedene Stellungen des Auges und Lichtes mifst, wobei der Krystall nach obiger Angabe genau eingestellt seyn mufs. Diesen Winkel, welchen man den bestimmenden nennen kann, habe ich auf's genaueste zu messen gesucht, theils an verschiedenen Individuen, theils unter verschiedenen Winkeln zwischen Auge und Licht, und als Mittel vieler Versuche habe ich ihn gefunden $=32^{\circ}46'$ *).

Obgleich die Ungleichsten zwischen einzelnen Ver-

*) Folgende Tabelle zeigt in der ersten Colonne den Versuch an 17 solchen Krystallen; jede Zahl ist das arithmetische Mittel von mehreren Messungen, der leichtern Berechnung wegen in Graden und Hunderttheilen derselben ausgedrückt; die zweite Colonne zeigt den Unterschied jeder einzelnen Zahl vom Mittel aller Versuche, und die dritte Colonne das Quadrat dieser Unterschiede:

32,70	0 07	0,0049
36,50	3,73	13,9129
30,50	2,27	5,1529
32,80	0,03	0,0009
31,30	1,47	2,1609
34,30	1,53	2,3409
33,00	0,23	0,0529
29,96	2,81	7,8961
31,00	1,77	3,1329
33,00	0,23	0,0529
32,30	0,47	0,2209
34,60	1,83	3,3489
33,50	0,73	0,5329
32,90	0,13	0,0169
32,80	0,03	0,0009
32,55	0,22	0,0484
33,40	0,63	0,3969
32,77 $=32^{\circ},46'$		39,2740

Wird dieser Versuch berechnet nach der Formel:

$$E''=0,6745\sqrt{\frac{s}{n-1}}$$

(wo s die Summe aller Quadrate der Unterschiede und n die Anzahl der Beobachtungen ist), so wird der wahrscheinliche Fehler jedes einzelnen Versuches $E''=0^{\circ},567$ und der wahrscheinliche Fehler des Mittels $=\frac{1^{\circ},0567}{\sqrt{17}}=0^{\circ},25$ oder nahe zu $\frac{1}{4}^{\circ}$.

suchen bis zu mehreren Graden reichen, so sehe ich doch diese Bestimmungen als ziemlich genau an.

Angenommen $XmB = x$ und $YmB = y$, und der bestimmende Winkel $OmY = b = 32°,46'$, so wird $y = 180° - (x + 2b)$ und folglich $x + y = 180° - 2b = 114°,28'$.

Aus dem vorhergehenden findet man, dafs der einfallende und der farbig zurückgeworfene Strahl bei beibehaltener Stellung des Krystalls mit einander verwechselt werden können, so dafs, wenn $x = 10°$, also $y = 104°28'$, auch wenn $x = 104°28'$, $y = 10°$ seyn mufs. Directe Versuche sind von $x = 5°$ bis $x = 80°$ gemacht, mit Ausnahme einiger Grade zwischen 50° und 60°, wo keine Beobachtung möglich war, da das Licht vom Auge verdeckt wurde. Aufserhalb dieser Grenzen kann das Farbenspiel nur sehr schwer gesehen werden, und jede Messung war unmöglich. Ein Mittel aus allen directen Messungen von x und y gab $x + y = 115°36'$, dennoch sehe ich die frühere Bestimmung als genauer an.

Sollte das Farbenspiel durch eine Brechung der Strahlen innerhalb des Krystalles entstehen, so müfste es durch eine daselbst befindliche Durchgangsfläche geschehen; das Brechungsverhältnifs und die Neigung dieser supponirten Durchgangsfläche kann berechnet werden, da man den Winkel zwischen den einfallenden und farbig zurückgeworfenen Strahlen für alle Fälle einer ungleichen Neigung der Krystallfläche kennt. Wenn der einfallende Strahl xd (Fig. 6. Taf. I.), welcher bei d die Fläche AB trifft, in der Richtung dq gebrochen, und innerhalb des Minerals von einer Durchgangsfläche pr bei q reflectirt werden soll, so mufs der Winkel $dqr = pqc$ seyn, dann wird er beim Ausgange in c nach der Richtung cy gebrochen werden. Da man nun den Winkel Acy kennt, für jede Gröfse von xdB, so hat man zu einer Berechnung hinlängliche Data, woraus aber nur hervorgeht, dafs das Brechungsverhältnifs $= 1$ ist, d. h. dafs das Phänomen des Farbenspiels blofs durch die Brechung der Fläche AB

selbst entsteht, wie es bei der Perlmutter der Fall ist *). Aber es tritt hier der bestimmte Unterschied ein, daſs ein

*) Wenngleich die angeführte Berechnung nur ein negatives Resultat gab, so kann sie doch als ein strenger Beweis angesehen werden, daſs das Farbenspiel nur auf der Oberfläche des Minerals entsteht, so schwer man auch beim Betrachten der Erscheinung die entgegengesetzte Meinung aufgeben mag. Wenn der Lichtstrahl xd unter einen Winkel $xdB = 24^{\circ}28'$ auf die Fläche AB fällt, so spielt er Farben in der Richtung von 90^{0} gegen dieselbe Fläche; wenn aber der einfallende Strahl xd einen Winkel von $57^{\circ}14'$ gegen AB bildet, so spielt er in demselben Winkel Farben, d. h. er reflectirt in sich selbst. Diese beiden Fälle habe ich zur Berechnung benutzt. Fig. 7. Taf. I. stellt den ersten, Fig. 8. Taf. I. den andern Fall vor. Wenn nun das Brechungsverhältniſs gleich a ist, und der

$$\angle ZgB = z$$
$$\angle pgq = u$$
$$\angle Bpr = m$$
$$\angle xdB = x$$
$$\angle pdq = r$$
$$\angle cqp = dqr = n$$

so ist $\cos u = a \cos z$. Nun aber ist $m + u = 90^{0}$, folglich $\sin m = \cos u = a \cos z$ (1) und $\cos u^{2} = a^{2} \cos z^{2} = 1 - \sin u^{2}$, folglich $\sin u = \sqrt{1 - a^{2} \cos z^{2}} = \cos m$ (2). Ferner ist

$$\cos r = a \cos x, \text{ und da}$$
$$m + n = 90^{0}$$
$$m + r = n$$

$$2m + r = 90^{0}, \text{ oder } 2m = 90 - r, \text{ folglich}$$
$$\sin 2m = \cos r = a \cos x = 2 \sin m \cos m.$$

Substituirt man die in (1) und (2) erhaltenen Werthe von $\sin m$ und $\cos m$, so wird $a \cos x = 2\, a \cos z \sqrt{1 - a^{2} \cos z^{2}}$ also:

$$a = \frac{\sqrt{1 - \frac{\cos x^{2}}{4 \cos z^{2}}}}{\cos z}$$

Nun war $x = 24^{\circ}28'$ und $z = 57^{\circ}14'$. Setzt man diese Werthe in die Formeln, so findet man $a = 1$, d. h. es findet gar keine Refraction statt, sondern der Strahl prallt zurück und spielt Farben auf der Fläche AB, so, als wenn diese viele feine Streifen hätte, deren eine Seite gegen AB eben so wie pr geneigt wäre. Da nun $a = 1$, so ist in solchem Falle $\sin m = \cos z$ und m, oder die Neigung von pr zu $AB = 32^{0}46'$. — Es wäre möglich, daſs ein

gewisser Punkt den Lichtstrahl stets mit bestimmter Farbe in bestimmter Richtung zurückwirft, während beim Perlmutter und feingereiften Metallen er in verschiedenen Richtungen und mit verschiedenen Farben spielt. Es ist mir nicht geglückt, die Bedingungen zu bestimmen, unter welchen das Bild auf dem Durchgange *T* vorkommt, theils weil der Durchgang so undeutlich ist, dafs ich kein Stück parallel mit demselben schleifen konnte, theils weil die Lage des Bildes sehr schief ist. Bei den Doppel-Krystallen, deren Lamellen schichtweise nach der Fläche *P* um 180° gedreht an einander liegen, erscheinen zufolge des schon Erwähnten zwei Hauptbilder. Man sieht leicht ein aus dem Vorhergehenden, dafs der Winkel zwischen beiden farbespielenden Strahlen immer derselbe seyn mufs, welchen Winkel auch das Licht mit der schillernden Fläche und dem Auge machen möge, nämlich nahezu gleich dem doppelten bestimmenden Winkel. Da in diesem Falle die Messung so geschehen mufs, dafs die Ebene des Auges und Lichtes den Krystall parallel mit dem Durchgange *P* schneidet, d. h. in der Richtung ac (Fig 3. Taf. I.), und nicht in der Richtung xy, so müfste dieser Winkel eigentlich etwas anders ausfallen, aber dieser Unterschied liegt innerhalb des Beobachtungsfehlers, und kann durch Versuche nicht bestimmt werden. Man bemerkt nur, dafs das eine Bild rechts, das andere links von der Ebene fällt, in der die Messung geschieht, und die senkrecht auf der Scheibe steht.

Nebenbild entstände durch das Farbenspiel der andern Seite dieser supponirten Streifen; aber das Nebenbild ist so undeutlich, und seine Lage bei verschiedenen Krystallen so verschieden, dafs keine Berechnung möglich ist. Als Resultat mehrerer Versuche fand ich zwar, dafs für das Nebenbild $x+y=259°$ sey, und folglich $m=50{,}5°$. Ich halte diesen Versuch aber keineswegs für zuverläfsig, da das Nebenbild auf keinem ungeschliffenen Krystall gesehen, noch weniger gemessen werden konnte.

III. *Ueber die Verbindungen des Arseniks mit dem Wasserstoff; von Herrn Soubeiran.*

(Annal. de chim. et de phys. T. XLIII. p. 407.)

Den Hauptgegenstand der vorliegenden Abhandlung bilden die Verbindungen des Arseniks mit Wasserstoff; allein die Versuche, die ich deshalb unternommen, haben mich auf andere Beobachtungen geführt, die, wenn sie auch hiemit nicht in unmittelbarer Beziehung stehen, doch für die Geschichte des Arseniks nicht ohne Interesse sind.

Die Chemiker kennen zwei Arten von Arsenik-Wasserstoff, einen starren und einen gasigen. Der erstere ist kaum untersucht, doch hat seine Starrheit, und ein Versuch der HH. Gay-Lussac und Thénard über die Zersetzung des Arsenikkaliums durch Wasser schon auf die Vermuthung geführt, daſs er sehr viel Arsenik enthalte. Der andere ist bereits von Scheele bemerkt, von Proust und Trommsdorff, besonders aber von Stromeyer näher untersucht worden; auch hat ganz neuerlich Hr. Dumas eine Analyse dieses Gases bekannt gemacht.

Zur Bereitung des Arsenik-Wasserstoffgases sind sehr verschiedenartige Methoden angewandt. Das gewöhnliche Verfahren besteht darin, daſs man eine Legirung von drei Theilen Zinn und einem Theile Arsenik durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Stromeyer wandte gegen 15 Theile Zinn an, und Trommsdorff lieſs Schwefelsäure auf ein mechanisches Gemenge von gekörntem Zink und Arsenik wirken.

Gehlen hat gesucht, das Arsenik-Wasserstoffgas durch Einwirkung der Alkali-Hydrate auf metallisches Arsenik zu erhalten, und endlich hat Hr. Sérullas ein wenig bekanntes, obgleich den übrigen vorzuziehendes Mittel vor-

geschlagen, welches darin besteht, dafs man eine Legirung aus Antimon, Arsenik und Kalium, bereitet durch Erhitzen eines Gemenges von Antimon, Arsenikoxyd und Weinstein, mit Wasser zerlegt. Diefs Verfahren giebt ein reineres Gas als die übrigen; doch habe ich selbst in diesem freies Wasserstoffgas eingemengt gefunden.

Meine ersten Versuche hatten den Zweck, eine Bereitungsart aufzufinden, welche das Arsenik-Wasserstoffgas frei von Beimengungen gebe. Ich mufste mich demnach von der chemischen Natur der nach den verschiedenen Methoden bereiteten Gase überzeugen, und ich durfte dabei den Umstand nicht aufser Acht lassen, dafs es möglicherweise aufser den zwei bekannten noch mehrere Verbindungen zwischen Arsenik und Wasserstoff geben könne.

Arsenik-Wasserstoffgas aus Metalllegirungen bereitet.

Die gewöhnliche Legirung von Zinn und Arsenik giebt ein Gemenge von Arsenik-Wasserstoffgas und reinem Wasserstoffgas. Die von Trommsdorff angewandte Legirung giebt mehr Wasserstoffgas, und noch mehr das mechanische Gemenge von Zink und Arsenik, von dem Stromeyer Gebrauch machte. Dagegen liefert die Legirung von Zink und Arsenik vollkommen reines Arsenik-Wasserstoffgas *). Diese Legirung ist leicht zu bereiten, kostet wenig, und entwickelt mit Säuren in gewöhn-

*) Ich habe die Arsenik-Legirungen nicht durch Desoxydation von arseniksauren Salzen bereiten können. Arseniksaures Zink in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, läfst Wasser und Arsenik entweichen. Es bleibt Zinkoxyd zurück, welches bei etwas stärkerer Hitze reducirt worden wäre. Arseniksaures Natron, auf gleiche Weise behandelt, läfst Natronhydrat zurück. Ich versuchte die Reduction mittelst Kohle in einem beschlagenen Tiegel. Das arseniksaure Natron wurde dabei in kohlensaures verwandelt, und arseniksaures Zink liefs kaum einige Spuren Arsenikzink zurück.

gewöhnlicher Temperatur sehr reines Arsenik-Wasserstoffgas in reichlicher Menge. Man bringt in eine irdene Retorte einen Theil Arsenik, und darauf einen Theil gekörnten Zinks, steigert nach und nach die Temperatur, und giebt gegen das Ende der Operation plötzlich ein etwas lebhaftes Feuer, um die Legirung in's Schmelzen zu bringen.

Man erhält hiedurch einen gut geflossenen Klumpen, brüchig, von grauer Farbe und körnigem Gefüge. Schwefelsäure, verdünnt mit drei Theilen Wasser, oder besser noch starke Chlorwasserstoffsäure entwickelt Arsenik-Wasserstoffgas aus ihm. Wenn man die ersten Antheile des Gases davon gehen läfst, um die Luft im Apparate auszutreiben, enthalten die übrigen keine Beimengung und lösen sich vollständig in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Von der Einwirkung der Alkalien auf das Arsenik, als Mittel zur Bereitung des Arsenik-Wasserstoffgases.

Gehlen ist der Erste, welcher sich mit der Wirkung der Alkalien auf das Arsenik bekannt zu machen gesucht hat. Er sah, dafs eine Kalilösung nur bei grofser Concentration auf dieses Metall einwirke, und dafs sich dann reines Wasserstoffgas entwickle. Die stark erhitzte Masse hat eine braune Farbe, und giebt mit Wasser einen schweflichen und arsenikalischen Geruch.

Hr. Gay-Lussac hat diesen Versuch richtig befunden und überdiefs gesehen, dafs sich arseniksaures Kali dabei bildet. Er hält die braune alkalische Masse für ein Gemenge von arseniksaurem Kali und Arsenikkalium, und glaubt, dafs das erzeugte Gas dem ähnlich sey, welches eine Legirung von Zinn und Arsenik liefert.

Ich habe die Versuche von Gehlen wiederholt, und dabei einige noch nicht wahrgenommene Thatsachen beobachtet.

Wenn man die Kali-Arsenik-Masse mit Wasser be-

handelt, und die Flüssigkeit, nachdem sie filtrirt ist, mit Essigsäure sättigt, so fällt sie Silberlösung röthlich gelb. Diefs Resultat läfst sich durch die Annahme erklären, dafs ein Gemenge von arseniger und Arsenik-Säure, oder vielleicht eine unterarsenige Säure entstanden sey.

Ich habe diesen Versuch wiederholt, indefs mit der Vorsicht, die Hitze nicht bis zum Rothglühen zu treiben, und habe das Product untersucht, sobald die Entwickelung von Wasserstoffgas aufhörte. Wasser löste die Masse zum Theil und mit Entwicklung von Arsenik-Wasserstoffgas auf. Die Lösung, nachdem sie etwas angesäuert worden war, wurde von Schwefelwasserstoff gelb gefällt, von schwefelsaurem Kupferoxyd grünlichweifs, und von salpetersaurem Silber rein zeisiggelb; Säuren schieden arsenige Säure ab, ohne dafs sich Arsenik zeigte. Es war also klar, dafs bei einer niederen Temperatur sich nur arsenige Säuren gebildet hatte.

Nachdem ein Theil derselben Masse bis zum Rothglühen erhitzt war, fällte ihre Lösung das salpetersaure Silberoxyd röthlichbraun.

Ich habe die Veränderungen, welche die Temperatur in der Beschaffenheit des Products hervorbringt, sorgfältig untersucht.

Unterhalb der Rothglühhitze bilden sich arsenigsaures Kali und Arsenikkalium; bei dunklem Rothglühen wird der Ueberschufs des Arseniks, welcher als blofse Beimengung zurückblieb, abgeschieden; allein das arsenigsaure Kali ändert seine Natur nicht. Beim Kirschrothglühen wird das arsenigsaure Salz in arseniksaures verwandelt, und zugleich verfliegt eine entsprechende Menge metallischen Arseniks.

Diese Versuche beweisen, dafs das Kalihydrat vom Arsenik zersetzt wird. Der Wasserstoff des Wassers entweicht, und es bildet sich arsenigsaures Kali, während gleichzeitig das Kali und das Arsenik sich in Arsenikka-

lium und eine neue Quantität von arsenigsaurem Kali umwandeln. Bei einer starken Hitze wird das letztere Salz in metallisches Arsenik und arseniksaures Kali zersetzt.

Ich mufs hiebei bemerken, dafs bei diesen Versuchen nichts auf das Daseyn einer der unterphosphorigen Säure entsprechenden Säure des Arseniks schliefsen läfst.

Hier scheint demnach die chemische Analogie zwischen dem Phosphor und Arsenik mangelhaft zu seyn; vielleicht ist aber auch die Temperatur, bei welcher das Kalihydrat zersetzt wird, schon hinreichend, die unterarsenige Säure zu zerstören.

Die Elemente dieser Säure müssen sich noch leichter trennen, als die der unterphosphorigen Säure, welche sich bekanntlich, unter dem Einflusse der Alkalien, sehr rasch zersetzt.

Natron wirkt wie Kali auf das Arsenik, jedoch beträchtlich schwächer. Die dunkelbraune Masse, welche das Natron giebt, enthält wenig Arseniknatrium; auch erhält man, statt des lebhaften Aufbrausens beim Kali, nur wenige Gasblasen; die gröfste Menge des hiebei erzeugten Gases bleibt im Wasser gelöst.

Barythydrat giebt analoge Resultate, wie das Natronhydrat; seine Zersetzung ist sehr unvollkommen, und es entwickelt sich gleichfalls reines Wasserstoffgas, allein bei starker Hitze entsteht kein arseniksaures Baryt. Der braune Rückstand liefert wenig Gas, und wenn man ihn mit Essigsäure behandelt, und darauf fast gänzlich mit Ammoniak sättigt, giebt salpetersaures Silberoxyd einen zeisiggelben Niederschlag.

Kalkhydrat verhält sich wie Baryt, und liefert wie dieses nur ein arsenigsaures Salz. Magnesiahydrat hat eine ganz ähnliche, aber noch unvollkommenere Wirkung.

Ich habe auch die Wirkung von Aetzbaryt und Aetzkalk auf das Arsenik studirt. Bei meinen ersten Versuchen erhitzte ich diese Oxyde mit dem Metall, allein bald fand ich es vortheilhafter, das Arsenik in Dampf-

Digitized by Google

gestalt über die zum Rothglühen gebrachten Oxyde zu leiten.

Ich brachte die beiden Körper, in einigem Abstande von einander, in eine Röhre, die an einem Ende ausgezogen war, und am andern Ende in Verbindung stand mit einem Apparat, aus welchem Wasserstoffgas, über eine lange Säule Chlorcalcium hinweggehend, hervorströmte. Nachdem die Luft aus dem Apparate verjagt worden, brachte ich das Oxyd zum Rothglühen, und dann erst erhitzte ich das Arsenik, dessen Dampf durch den Strom des Gases über das Oxyd geführt wurde. Gegen das Ende verstärkte ich das Feuer, um das nicht gebundene Arsenik auszutreiben. Bei diesen Versuchen wird das Baryt schwarz, und es bilden sich arsenigsaures Baryt und Arsenikbaryum. Die Zersetzung ist immer sehr unvollkommen, und nur einzelne Theile des Oxydes unterliegen der zersetzenden Einwirkung des Arseniks. Der Kalk bietet ganz ähnliche Erscheinungen dar. Es ist gut zu bemerken, dafs ich die Oxyde noch heifs von der Calcination anwandte, und dafs das Arsenik frisch sublimirt war und noch seinen ganzen Glanz besafs.

Wendet man sich von den obigen Resultaten zu der Bereitung des Arsenik-Wasserstoffgases, so wird man zu dem Schlusse geführt, dafs diese Bereitungsart wenig Vortheil haben könne. Nur das Kali könnte mit einigem Erfolg angewandt werden, allein sein hoher Preis stellt sich dem entgegen, zumal es wenig Gas liefert, und die Behandlung der kalischen Masse gröfsere Schwierigkeiten darbietet, als die des Arsenikzinks.

Indefs, da möglicherweise das Gas, welches die alkalischen Arseniüre liefern, nicht einerlei wäre mit dem, welches man mit der Legirung von Zink oder Zinn erhält, so habe ich eine Analyse desselben unternommen. Ich habe es beständig mit etwas Luft vermengt gefunden, die aus den Poren der Masse herstammt. Es enthält auch Wasserstoffgas. Hundert Theile des in einem Versuche

erhaltenen Gases enthielten 34,4 fremde Gase, nämlich 15,84 Wasserstoffgas und 18,56 atmosphärische Luft. — Die Bildung des Wasserstoffes kann man vermeiden, wenn man eine stark saure Flüssigkeit statt des Wassers nimmt.

Ich werde sogleich zeigen, daſs das Gas, welches die alkalischen Arseniüre liefern, durchaus identisch ist mit dem, welches die Legirungen von Zink und Zinn geben.

Vom Arsenik-Wasserstoffgase.

Stromeyer hat ein ziemlich ausgedehntes Studium von diesem Gase gemacht, allein da er es nur mit einer sehr starken Beimengung von Wasserstoffgas erhielt, so ist er bisweilen zu Fehlern verleitet worden. Ich habe seine Versuche wiederholt, und auch neue angestellt, die dazu dienen können, die Haupteigenschaften dieses Gases festzustellen.

Das Arsenik-Wasserstoffgas ist farblos, und riecht ganz eigenthümlich. Seine Dichte, aus seiner Zusammensetzung berechnet, ist 4,1828. (2,6946. *P.*)

Die mäſsige Hitze einer Weingeistlampe reicht zu seiner Zersetzung hin. Das Arsenik kleidet mit metallischem Glanz die Innenseite der Glocke aus, und jedes Volumen Arsenik-Wasserstoffgas giebt anderthalb Volumina Wasserstoffgas. Damit die Zersetzung vollständig sey, ist es nöthig, die Flamme der Lampe mit dem Löthrohre zu verstärken.

Vom Sauerstoff wird das Arsenik-Wasserstoffgas, bei höherer Temperatur oder mittelst eines elektrischen Funkens, unter Wärme- und Lichtentwicklung zersetzt. Die Detonation ist stark, und aller Wasserstoff wird verbrannt; allein das Arsenik wird nur dann in arsenige Säure verwandelt, wann der Sauerstoff in Ueberschuſs da ist.

Das Chlor zersetzt den Arsenikwasserstoff unter Wärme- und Lichtentwicklung, indem es sich mit sei-

nem Wasserstoff verbindet. Ein Ueberschuſs von Chlor macht das Arsenik verschwinden.

Das Jod zersetzt den Arsenikwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur; erwärmt man das Gemenge, auch nur schwach, so ist die Reaction lebhaft, und es bilden sich Jodwasserstoffsäure und Jodarsenik. Nimmt man Wasser zu Hülfe, so wird die Flüssigkeit durch die Bildung derselben Producte augenblicklich entfärbt.

Auch der Schwefel zersetzt den Arsenikwasserstoff. Beobachtet man die Reaction mit Aufmerksamkeit, so sieht man, daſs der Schwefel schmilzt, daſs nach und nach metallisches Arsenik sublimirt, und daſs, bei fortgesetzter Erhitzung, Schwefelarsenik sich bildet; so daſs der Schwefel sich anfänglich des Wasserstoffes bemächtigt, und seine Verbindung mit dem Arsenik nur ein secundäres Phänomen ist.

Der Phosphor bildet bei der Temperatur, bei der er verfliegt, Phosphorarsenik, das in durchsichtigen Tröpfchen erscheint, die hernach erstarren. Die Glocke füllt sich mit einem Phosphor-Wasserstoffgas, welches sich an der Luft nicht von selbst entzündet.

Erhitzt man das Arsenik-Wasserstoffgas mit Zinn, so sieht man, daſs die Gegenwart dieses Metalles die Zersetzung des Gases nur sehr wenig begünstigt. Das Arsenik scheidet sich, so weit es sich wenigstens schätzen läſst, bei derselben Temperatur aus, wie ohne das Zinn; ein Theil desselben bekleidet die Innenseite der Glocke, ein anderer verbindet sich mit dem Zinn. Die Umstände dieser Operation lassen zweifeln, ob wirklich das Zinn eine zersetzende Wirkung auf das Arsenik-Wasserstoffgas ausübe. Vielmehr kann man mit eben so vielem Rechte die Bildung des Arsenikzinns den Arsenikdämpfen zuschreiben, die sich durch bloſse Wirkung der Wärme aus dem Arsenik-Wasserstoffgase abgeschieden haben. Bei diesem Versuche entstehen, wie auch Hr. Dumas

gefunden hat, aus jedem Volumen Arsenik-Wasserstoffgas anderthalb Volumina Wasserstoffgas.

Stromeyer hielt das Arsenik-Wasserstoffgas für unlöslich im Wasser. Die aufserordentliche Menge Wasserstoffgas, welche dem von ihm untersuchten Gase beigemengt war, hat offenbar zu diesem Irrthume beigetragen. Das Arsenik-Wasserstoffgas ist wirklich im Wasser löslich, allein das Wasser löst nicht mehr als das Fünftel seines Volumens. Ungeachtet dieser geringen Menge schlägt die Flüssigkeit dennoch eine grofse Zahl von Metalllösungen schwarz nieder.

Erhitzt man das Arsenik-Wasserstoffgas in einer gebogenen Glocke mit reinem und recht wasserfreiem Baryt, so wird derselbe zersetzt; er wird, ohne Lichtentwicklung, schwarz, und reines Wasserstoffgas füllt die Glocke. Einige Portionen des Arsenik-Wasserstoffgases werden indefs durch blofse Wirkung der Wärme zersetzt, und daher werden einige Stellen der Glocke durch einen schwachen Anflug von metallischem Arsenik bekleidet. Die braune Materie, in welche das Baryt verwandelt worden, ist ein Gemenge von Arsenikbaryum und arsenigsaurem Baryt.

Der Kalk ist nicht mächtig genug, das Arsenik-Wasserstoffgas zu zersetzen. Die Hitze allein wirkt auf das Gas, ohne dafs der Kalk irgend etwas zum Resultat beizutragen scheint. Ich habe auch nicht gesehen, dafs der Kalk hiebei seine Farbe veränderte; dagegen wissen wir, dafs er zersetzt wird, wenn ein Strom von Arsenikdämpfen über ihn hinweggeht.

Kali- und Natronhydrat zersetzen das Arsenik-Wasserstoffgas mit der gröfsten Leichtigkeit. Es bildet sich Gas in grofser Menge, weil blofs das Arsenik absorbirt wird, und weil dasselbe auf das Wasser zersetzend einwirkt, arsenigsaures Kali bildet und Wasserstoff entbindet. Eine anhaltende und etwas lebhafte Hitze giebt arseniksaures

Kali und Arsenikkalium, welche Reaction aber erst später eintritt und mit der Zersetzung des Arsenik-Wasserstoffgases nichts zu thun hat. Im aufgelösten Zustande sind die genannten Alkalien durchaus unfähig, das Arsenik-Wasserstoffgas zu zersetzen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Arsenik-Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Der Wasserstoff wird verbrannt (*est brûlé*), und es setzen sich braune Flocken ab, die sich bei gelinder Wärme wieder lösen. Schweflige Säure, mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, wirkt schwierig auf das Gas, und wenn sie drei Theile Wasser enthält, scheint sie es nicht zu zersetzen. Die schweflige Säure kann auch mit Vortheil zur Behandlung des Arsenikzinks angewandt werden.

Von Salpetersäure wird das Arsenik-Wasserstoffgas augenblicklich zersetzt. Läſst man dieſs Gas in eine mit concentrirter Salpetersäure gefüllte Glocke treten, so füllt sich der obere Theil der Glocke mit Gas, während die Innenseite derselben sich zu gleicher Zeit mit einem braunen Ueberzug bekleidet. Dieser verschwindet aber in dem Maaſse, als er die Säure berührt, ohne daſs es nöthig ist, die Temperatur zu erhöhen. Dieser Versuch steht im vollen Widerspruch mit den Beobachtungen Stromeyer's über dieselbe Reaction. Allein man muſs erwägen, daſs Stromeyer beigemengten Wasserstoff für einen Bestandtheil dieses Gases angesehen hat; dieſs hat ihn zu der Meinung verleitet, die Zersetzung finge mit der Oxydation des Arseniks an, während es in der That der Wasserstoff ist, welcher zuerst verbrannt wird.

Die zersetzende Wirkung des Arsenik-Wasserstoffgases auf Salzlösungen steht im Verhältniſs zur negativen Verwandtschaftskraft der Oxyde; es erleidet keine Veränderung durch die Salze der Alkalien und Erden; es fällt nicht die Eisenlösungen. Sehr reducirbare Oxyde werden in den metallischen Zustand zurückgeführt; die

übrigen widerstehen der Zersetzung besser, und wenn sie nur etwas kräftige Basen sind, werden sie vom Arsenikwasserstoff kaum zersetzt. So geht, wenn man dieses Gas durch Lösungen von Mangan-, Zink- oder Zinnsalzen leitet, ein guter Theil unabsorbirt durch die Flüssigkeit. Ich habe einige dieser Zersetzungen mit Sorgfalt untersucht, und dabei gefunden, dafs Silber-, Platin-, Rhodium-, Quecksilber- und Goldoxyd in den metallischen Zustand zurückgeführt werden, unter Bildung von Wasser und arseniger Säure. Die Mehrzahl der andern Metalle wird gleichfalls aus ihren Lösungen niedergeschlagen, allein es wird nur der Wasserstoff dabei oxydirt, da das Arsenik sich mit dem Metall verbunden niederschlägt.

Fast alle Niederschläge, die in Salzlösungen gebildet werden, sind schwarzbraun; die Zinnoxydsalze werden indefs gelblichbraun gefällt.

Analyse des Arsenik-Wasserstoffgases.

Stromeyer ist der Erste, welcher die Zusammensetzung des Arsenik-Wasserstoffgases zu bestimmen gesucht hat; allein die Resultate, welche er erhielt, sind weit von der Wahrheit entfernt, weil er zu seinen Untersuchungen ein aufserordentlich unreines Gas angewandt hat. Neuerlich hat Hr. Dumas eine Analyse des Arsenik-Wasserstoffgases bekannt gemacht. Er hat den beigemengten Wasserstoff in Rechnung gezogen, und ein Resultat erhalten, welches ich sogleich durch die Analyse des reinen Gases bestätigen werde. Ich würde diese Untersuchungen, nachdem ein so geschickter Chemiker sich mit ihnen beschäftigte, nicht unternommen haben, wenn nicht zur Zeit, als ich diese Arbeit begann, die widersprechenden Versuche über die Phosphor-Wasserstoffgase von Hrn. Dumas einerseits, und Hrn. H. Rose andrerseits einige Zweifel auf die Zusammensetzung des Arsenik-Wasserstoffgases geworfen hätten. Uebrigens werden meine Analysen nicht überflüssig seyn, weil sie beweisen, dafs

das Arsenik-Wasserstoffgas immer dieselbe Zusammensetzung hat, nach welchem Verfahren es auch bereitet seyn mag.

Ich habe gesagt, dafs das Arsenik-Wasserstoffgas, durch Erhitzung für sich allein oder mit Zinn, sein Volumen um die Hälfte vergröfsert: Es folgt daraus natürlich, dafs es anderthalb Volumina Wasserstoffgas enthält.

Zur Auffindung der Menge des Arseniks habe ich mich anfänglich desselben Mittels bedient, welches Herr Dumas beim unreinen Gase anwandte, und bin dadurch zu denselben Resultaten gelangt, wie dieser geschickte Chemiker. Der Versuch zeigt, dafs jedes Volumen Arsenik-Wasserstoffgas zu seiner Verbrennung anderthalb Volumina Sauerstoffgas erfordre; und da die Producte aus Wasser und arseniger Säure bestehen, so folgt, dafs das Arsenik-Wasserstoffgas zusammengesetzt ist aus

1 Vol. oder At. Arsenik
3 Vol. oder At. Wasserstoff } = 2 Volumina.

Da oft an einigen Stellen im Eudiometer ein metallischer Ueberzug zu bemerken ist, so habe ich zur Bestätigung der obigen Resultate ein Paar Versuche anderer Art angestellt, nämlich schwefelsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd durch Arsenik-Wasserstoffgas zerlegt.

0,6 Grm. Arsenikkupfer, auf nassem Wege bereitet, wurden in Königswasser gelöst. Die Lösung wurde, nach Verdünnung mit Wasser, mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak übersättigt, und darauf mit einer hinlänglichen Menge Chlorcalcium versetzt, um alle Arseniksäure als arseniksauren Kalk zu fällen. Aus der filtrirten und mit dem Waschwasser zusammengegossenen Flüssigkeit wurde der Kalk durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Eine neue Waschung gab das Kupferoxyd in Ammoniak und den Ammoniaksalzen aufgelöst. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in etwas kaustischem Ammoniak aufgelöst, wieder abgedampft und roth

geglüht. Das Product war 4,15 und 4,17 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 3,12 und 3,128 Kupfermetall. Das durch die Zerlegung des Arsenik-Wasserstoffgases erzeugte Arsenikkupfer besteht demnach aus:

3 At. Kupfer	55,77
2 At. Arsenik	44,23
	100,00.

Die Reduction des salpetersauren Silbers durch Arsenik-Wasserstoffgas führt zu demselben Resultat. Fällt man die Silberlösung durch einen Ueberschufs des Gases, so bilden sich Wasser, metallisches Silber und arsenige Säure. Verwandelt man diese Säure in arsenigsaures Silberoxyd, und zersetzt dasselbe von neuem durch einen Strom von Arsenik-Wasserstoffgas, so bekommt man eine Gewichtsmenge Silber, die beinahe das Drittel von der ist, welche sich bei der ersten Fällung niederschlug.

Sechs Atome Silber dienten zunächst zur Oxydation der Bestandtheile des Arsenik-Wasserstoffgases, und da sich bei der Reduction des arsenigsauren Silberoxyds zwei Atome Silber ausschieden, so mufs man, zufolge der Zusammensetzung dieses Salzes, schliefsen, dafs die Hälfte des Sauerstoffs vom Silberoxyd, nämlich drei Atome, sich mit sechs Atomen Wasserstoff zur Bildung vom Wasser vereinigten, während die drei übrigen Atome sich mit zwei Atomen Arsenik zu arseniger Säure verbanden.

Diefs bestätigt die bereits gefundene Zusammensetzung für das Arsenik-Wasserstoffgas. Wir können demnach behaupten, dafs dieses Gas gebildet wird von:

1 At. Arsenik	470,38	96,18
3 At. Wasserstoff	18,72	3,82
		100,00.

Vom Wasserstoffarsenik (Arsenikhydrür).

Das Wasserstoffarsenik ist noch wenig untersucht worden. Davy versichert, es erhalten zu haben, als er ein Stück Arsenik zum negativen Pol einer Volta'schen Säule

nahm. Die HH. Gay-Lussac und Thénard haben sich in ihren gemeinschaftlich angestellten physico-chemischen Untersuchungen ebenfalls mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt; allein fortgezogen durch die schöne Reihe von Versuchen, welche sie damals beschäftigte, und welche so kräftig zum Fortschreiten der Chemie beigetragen hat, begnügten sie sich, die Bildung desselben nachzuweisen, ohne ihn einer Analyse zu unterwerfen.

Zufolge der Angaben in chemischen Werken, bildet sich das Wasserstoffarsenik unter ziemlich verschiedenartigen Umständen: wenn ein Stück Arsenik mit dem negativen Draht einer, Wasser zersetzenden, Volta'schen Säule verbunden wird; wenn das Arsenik-Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur durch Luft oder durch lufthaltiges Wasser zersetzt wird; wenn Chlor auf dieses Gas einwirkt; wenn eine Arsenik-Legirung entweder für sich oder unter Mitwirkung einer Säure vom Wasser zersetzt wird. Die von mir angestellten Versuche haben meine Meinung über die Natur des Products, welches aus diesen Reactionen entsteht, auffallend abgeändert.

Ich liefs Chlorgas und Arsenik-Wasserstoffgas gemeinschaftlich in eine Flasche treten. Die Zersetzung geschah unter Wärme- und Lichtentwicklung, und die Wände überzogen sich mit einem braunen Niederschlag, welcher ihnen ein spiegelndes Ansehen gab. Dieser Niederschlag hatte, nachdem er heraus genommen, und durch Waschen von der Chlorwasserstoffsäure befreit worden war, ein metallisches Ansehen, nebst einer braunen Farbe. Die Hitze einer Weingeistflamme trieb metallisches Arsenik aus, wohl erkennbar in allen seinen Eigenschaften. Es blieben kaum einige Spuren jener schwarzen Masse zurück, welche man allemal bei Sublimation eines Arseniks erhält, das lange Zeit an der Luft oder gar in Wasser gelegen hat.

Als ich einen Theil des Niederschlags mit Kupfer-

oxyd erhitzte, bekam ich Arsenikoxyd, ohne dafs ich die geringsten Anzeigen einer Bildung von Wasserdämpfen bemerken konnte.

Der Niederschlag, welcher durch Chlor im Arsenik-Wasserstoffgas gebildet wird, ist demnach metallisches Arsenik und kein Wasserstoffarsenik.

Man könnte glauben, dafs das Chlor dem Arsenik-Wasserstoffgas nur einen Theil seines Wasserstoffs entziehen werde, wenn man die Zersetzung weniger lebhaft, und ohne Entzündung vor sich gehen lasse. Um hierüber in Gewifsheit zu kommen, wiederholte ich den vorigen Versuch, mit der Abänderung, dafs ich das Chlor zur Zeit in ziemlich kleinen Portionen und stark verdünnt mit einem anderen Gase eintreten liefs, damit die Reaction ohne Verpuffung und ohne Lichtentwicklung geschehe. Bevor das Chlor mit dem Arsenik-Wasserstoffgas in Berührung kam, ging es demnach durch eine Flasche, in welche gleichzeitig ein sehr rascher Strom von Kohlensäure-Gas eindrang. In Folge dieser Vorkehrung ging die Operation langsam und ruhig von Statten, und dennoch war der Niederschlag wie vorhin metallisches Arsenik.

Der Niederschlag, welcher sich aus Arsenik-Wasserstoffgas in Berührung mit Luft abscheidet, ist eben so wenig Wasserstoffarsenik. Wird er erhitzt, so erhält man metallisches Arsenik in Fülle, und überdiefs eine beträchtliche Menge eines schwarzen, feuerfesten, unzerstörbaren Rückstandes. Stromeyer hält diesen Niederschlag für ein Gemenge von metallischem Arsenik mit Arsenikoxyd, und diese Meinung ist auch die wahrscheinlichste. Ich habe indefs ihre Richtigkeit durch keinen directen Versuch bestätigen können; es bedarf einer so beträchtlichen Zeit, um sich nur einigermafsen eine beträchtliche Menge dieses Niederschlags zu verschaffen, und die Versuche, um seine Natur kennen zu lernen, sind an sich so zeitraubend, dafs ich seine wahre Natur

nicht habe ermitteln können. Ich muſs indeſs bemerken, daſs er keinen Wasserstoff enthält, denn er giebt bei Erhitzung mit Kupferoxyd nicht die geringste Menge Wasser.

Die Substanz, welche das Arsenikzink bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure hinterläſst, und der Auflösung in Säuren widersteht, ist ebenfalls kein Wasserstoffarsenik, wie man gemeiniglich annimmt.

Ich habe mit Hülfe des sinnreichen und so genauen Apparats der HH. Gay-Lussac und Liebig das Gasvolumen bestimmt, welches eine bekannte Gewichtsmenge Zink im Vergleich mit einer ebenfalls bekannten Gewichtsmenge Arsenikzink liefert. Ich hatte dabei die Absicht, die Zusammensetzung des Wasserstoffarseniks zu bestimmen, und fand dabei in der That, daſs die Gase, welche sich entwickelten, nicht alle den Wasserstoff enthielten, welche das Zink der Legirung gegeben haben würde; allein, als ich den Rückstand untersuchte, konnte ich keine Eigenschaften des Wasserstoffarseniks an ihm entdecken. Er besaſs Metallglanz und eine graue Farbe. Mit Kupferoxyd erhitzt, gab er Arsenikoxyd, ohne daſs sich die geringste Spur von Wasser bildete. Verdünnte Chlor-Wasserstoffsäure und Schwefelsäure griffen ihn nicht an. Salpetersäure und Königswasser dagegen lösten ihn auf, und die Lösung enthielt viel Arsenik und Zink.

Bei Erhitzung dieser Substanz bis zum Rothglühen, verflüchtigte sich viel Arsenik, und der Rückstand, welcher seine graue Farbe behalten hatte, wurde nun von Chlor-Wasserstoffsäure angegriffen, mit allen Erscheinungen, welche die Auflösung des Arsenikzinks begleiten.

Diese Versuche scheinen demnach zu beweisen, daſs diese Substanz ein Arsenikzink mit Ueberschuſs von Arsenik ist, auf welches verdünnte Säuren keine Einwirkung haben. Die Hitze, indem sie ihm einen Theil des Arseniks entzieht, giebt ihm die Eigenschaft wieder, sich

in Säuren unter Entwickelung von Arsenik-Wasserstoffgas zu lösen.

Die Zinn-Legirung, welche von Säuren nicht gelöst wird, enthält einen Ueberschuſs von Arsenik.

Die vorhergehenden Versuche zeigen, daſs die braune Substanz, welche durch Einwirkung der Luft oder des Chlors auf Arsenik-Wasserstoffgas gebildet wird, kein Wasserstoffarsenik ist, und daſs das Arsenikzinn und das Arsenikzink, bei Behandlung mit Säuren, Legirungen mit Ueberschuſs von Arsenik zurücklassen.

Es blieb mir also noch die Untersuchung des Wasserstoffarseniks übrig, welches man mit der Säule oder aus Arsenikkalium erhält. Ich habe die Versuche von Davy wiederholt, allein ohne Erfolg. Ein Stück Arsenik mit vollem Metallglanz befestigte ich an das Ende des negativen Drahtes einer Säule, die Wasser zersetzte. Ich konnte keine Spur von Wasserstoffarsenik wahrnehmen. Vielleicht, daſs man dieſs negative Resultat der Schwäche der angewandten Säule zuschreiben muſs. Man weiſs, daſs Davy zu seinen Versuchen eine Säule von 600 Plattenpaaren benutzte.

Der chocoladenfarbene Niederschlag, welchen das Arsenikkalium bei Behandlung mit Wasser zurückläſst, ist, nach den HH. Gay-Lussac und Thénard, Wasserstoffarsenik. Diese geschickten Chemiker haben sich überzeugt, daſs die Gase, welche sich bei der Zersetzung des Arsenikkaliums durch Wasser erzeugen, nur einen Theil des Wasserstoffs enthalten, welchen das Kalium für sich entwickelt haben würde, und daraus schlossen sie, daſs der chocoladenfarbene Niederschlag auch Wasserstoff enthalte.

Der genannte Versuch hat, wie zu erwarten, seine volle Richtigkeit; allein er lehrt nicht das Verhältniſs der Bestandtheile des festen Wasserstoffarseniks kennen.

Die zur Lösung dieser Aufgabe geeigneten Versuche

bieten ungemeine Schwierigkeiten dar *). Das geringe Atomengewicht des Wasserstoffs läfst nicht hoffen, durch eine directe Analyse zur wahren Zusammensetzung des Wasserstoffarseniks zu gelangen. Die bei chemischen Operationen unvermeidlichen Fehler lassen das wahre Verhältnifs der Bestandtheile unentschieden. Ich schritt deshalb zu einer indirecten Analyse, indem ich die Menge des Arsenik-Wasserstoffgases bestimmte, welches sich bei der Zersetzung des Arsenikkaliums durch Säuren entwickelte. Allein hiebei mufs man sich vor der Oxydation des Kaliums in Acht nehmen, und besonders darauf sehen, was schwer ist, eine homogene Masse bei der Verbindung beider Metalle zu erhalten.

Ich habe bestimmt, wie viel Gas dem Volumen nach ein bekanntes Gewicht Kalium liefern würde. 0,15 Grm. dieses Metalles gaben 80 Volumentheile der graduirten Glocke, die zu allen Versuchen diente.

0,15 Grm. Kali und 0,096 Grm. Arsenik, entsprechend anderthalb Atomen Kalium und einem Atome Arsenik wurden, mit einander legirt.

Diefs wurde in einer kleinen Glasröhre bewerkstelligt, welche an einem Ende zugeschmolzen, und, ein wenig davon entfernt, vor der Lampe ausgezogen war, so dafs sie ein Kölbchen mit sehr engem Halse bildete. In dieses Kölbchen brachte ich das Kalium, zu Stücken geschnitten, und das Arsenik, gröblich gepulvert, aber seinen vollen Metallglanz besitzend. Die einfache Flamme einer Weingeistlampe reichte zum Zusammenschmelzen hin. Nachdem die Legirung zu Stande gekommen, wurde sie

*) Dieser Schwierigkeiten wegen, beschränkte sich auch G. Magnus bei den im Bde. 93. S. 526. mitgetheilten Versuchen nur darauf, das Daseyn des Wasserstoffs in dem festen Wasserstoffarsenik nachzuweisen, da dasselbe wegen der bisher verkannten Natur des sogenannten Tellurhydrürs, das seiner Zeit so viel Aufsehen machte, einigermafsen zweifelhaft geworden war. *P.*

sie in die graduirte Glocke gebracht, die mit Quecksilber gefüllt war, auf welchem eine Schicht rauchende, mit gleichem Theile Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure schwamm.

Das Gas wurde gemessen, und dann eine Portion desselben in einer graduirten Röhre, mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd geschüttelt, um die verhältnifsmäfsige Mengen vom Wasserstoff und Arsenik-Wasserstoffgas zu bestimmen.

Diese Versuche gaben anfangs die widersprechendsten Resultate. Es sind bei dieser Operation zweierlei Fehler möglich. Der eine liegt in der Oxydation des Kaliums, welche die Menge des Wasserstoffs verringern kann. Vor diesem Fehler schützte ich mich durch Anwendung so kleiner Gefäfse, dafs die in ihnen enthaltene Luft keinen merklichen Einflufs auf die Resultate haben konnte.

Der zweite Fehler beruht auf der Schwierigkeit, eine homogene Verbindung von Arsenik und Kalium zu erhalten. Eine jede Portion Arsenik, die der Vereinigung entgeht, wird in der Rechnung den Bestandtheilen des Wasserstoffarseniks beigezählt, und macht, dafs man das wahre Verhältnifs der Bestandtheile desselben verkennt.

Diesem Uebelstande habe ich zum grofsen Theil dadurch abgeholfen, dafs ich die, nach der ersten Einwirkung des Feuers gebildete arsenikalische Masse auf einige Augenblicke zum Rothglühen brachte. Es entstand dann eine homogenere Verbindung. Indefs bleibt die Operation immer sehr widerspänstig, und wie sorgfältig man auch verfährt, so entzieht sich doch oft ein Theil des Arseniks der Verbindung. Jedoch gelangt man durch Vervielfältigung der Versuche zu einem genauen Resultate.

Da ich keinen Grund zu der Vermuthung hatte, dafs die Fehler von der Manipulation, die so einfach ist, herrührten, so glaubte ich als ungenau die Versuche verwer-

fen zu müssen, welche mir für die Zusammensetzung des Wasserarseniks kein Maximum von Wasserstoff gaben. Indem ich dieses Maximum als den Ausdruck der Wahrheit betrachtete, irrte ich um so weniger, als die Fehler, welche etwa durch die Operation herbeigeführt wurden, nothwendig die Menge des Wasserstoffgases verringern mufsten.

Ich werde einige der Resultate anführen, und glaube dabei erinnern zu müssen, dafs die angewandte Legirung aus anderthalb Atomen Kalium und einem Atome Arsenik bestand, dafs das Kalium für sich allein 80 Volumina Wasserstoffgas gegeben haben würde, und dafs folglich jede Quantität zersetzter Legirung 40 Volume oder Atome Kalium und 26,6 Volume oder Atome Arsenik vorstellt.

Erhaltnes Gas		Wasserstoff		Arsenik-Wasserstoffgas		Wasserstoff		Arsenik		Wasserstoffarsenik: Wasserstoff		Wasserstoffarsenik: Arsenik
50	=	10	+	40	=	70	+	20	=	10	+	6,66
48	=	9,60	+	38,40	=	67,2	+	19,2	=	12,80	+	6,46
48	=	7,2	+	40,8	=	68,4	+	20,4	=	11,60	+	6,26
49	=	9,5	+	39,5	=	68,25	+	19,25	=	11,75	+	7,4
50	=	9,5	+	39,3	=	68,75	+	19,75	=	11,25	+	6,91

Diese Resultate beweisen, dafs das Wasserstoffarsenik besteht aus:

Wasserstoff	2 Vol. = 2 At. . . .	12,48 . . .	2,584
Arsenik	1 Vol. = 1 At. . . .	470,38 . . .	97,416
			100,000.

Das Wasserstoffarsenik ist demnach darin vom Arsenikwasserstoff verschieden, dafs es in dem Verhältnifs 2 : 3 weniger Wasserstoff enthält, wie letzterer.

Aus den in dieser Abhandlung aufgezählten Versuchen schliefse ich:

1) Dafs man, bei gegenwärtigem Zustande der Wissenschaft, nur zwei Verbindungen von Arsenik und Was-

serstoff kennt. Die eine ist starr, und besteht aus einem Atome Arsenik und zwei Atomen Wasserstoff; die andere ist gasig, und ihre Bestandtheile sind ein Atom Arsenik und drei Atome Wasserstoff, verdichtet von vier Voluminibus zu zwei.

2) Dafs das Arsenik-Wasserstoffgas stets von einerlei Zusammensetzung ist, ungeachtet des beigemengten Wasserstoffgases, und nach welchem Verfahren man es auch bereitet haben mag.

3) Dafs die Behandlung des durch Zusammenschmelzen erhaltenen Arsenikzinks das sicherste und bequemste Mittel zur Bereitung von reinem Arsenik-Wasserstoffgas ist.

4) Dafs die Alkalien, vorzüglich ihre Hydrate, durch das Arsenik, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Arsenik-Metalle und arseniksaure oder arsenigsaure Salze verwandelt werden.

5) Dafs der Niederschlag, welcher sich bei langsamer Einwirkung der Luft oder der des Chlors auf Arsenik-Wasserstoffgas bildet, nicht, wie man geglaubt hat, Wasserstoffarsenik ist, sondern metallisches Arsenik.

6) Dafs Arsenikzinn und Arsenikzink bei Behandlung mit Säuren kein Wasserstoffarsenik bilden, sondern als Rückstand eine in Säuren unlösliche Legirung mit Ueberschufs von Arsenik hinterlassen.

IV. *Untersuchung einiger Arten Titaneisen; von* C. G. Mosander.

(Aus den *Konigl. Vetensk. Acad. Handl. f.* 1829. *p.* 220.).

Schon vor längerer Zeit unternahm ich eine Analyse des sogenannten Ilmenits, und fand dabei, was auf andern Wege auch bereits G. Rose gefunden hatte, dafs dieses

Mineral eine Art Titaneisen ist. Das Resultat der Analyse führte indeſs zu keiner bestimmten Formel für die Zusammensetzung des Minerals, und eben so erging es mir bei einer späteren Analyse mit zwei anderen Titaneisen-Arten. Ich unternahm nun eine Untersuchung, um den Sauerstoffgehalt der Titansäure zu ermitteln, welcher, wie aus den kurz zuvor von Dumas angestellten Versuchen hervorzugehen schien, bis dahin noch fehlerhaft angenommen war. Unterdeſs stellte H. Rose zu gleichem Zwecke Versuche an, wobei er 39,71 Proc. Sauerstoff in der Titansäure fand *). Obgleich dieſs Resultat nicht ganz mit dem meinigen übereinstimmt, so glaube ich doch, daſs Rose's Versuche mehr Berücksichtigung verdienen, zumal es mir noch nicht geglückt ist, die Ursache des Unterschiedes zwischen unseren Ergebnissen aufzufinden **). Deshalb werde ich mich bei Berechnung der drei von mir analysirten Arten Titaneisen des von ihm angegebenen Sauerstoffgehalts der Titansäure bedienen.

Um nicht durch Beschreibung jeder einzelnen Analyse unnöthigerweise zu ermüden, werde ich den Gang derselben nur im Allgemeinen angeben.

Bei Untersuchung der Mineralien, welche beide Oxyde des Eisens enthalten, ist es schwierig, das Verhältniſs derselben zu einander in dem Minerale mit Sicherheit zu bestimmen. In dem vorliegenden Falle glaube ich den Zweck durch eine leichte Methode so ziemlich erreicht zu haben. Um den Sauerstoffgehalt des Eisens zu bestimmen, wog ich von dem geschlämmten und über Chlorcalcium getrockneten Minerale eine Portion ab, brachte sie in eine Porzellanröhre, und glühte sie in einem Strom von trocknem und reinem Wasserstoffgas, so lange als noch Was-

*) Diese Annal. Bd. 91. S. 145.

**) Nach meinen Versuchen sind in 100 Th. Titansäure an Sauerstoff enthalten: 40,81; 40,82; 40,61; 40,18; 40,107; 40,05; 40,78; 40,66; 39,83. Die Resultate stehen in der Ordnung, wie sie erhalten wurden.

ser gebildet wurde, was leicht in einer der Porzellanröhre angesetzten Glasröhre gesehen werden konnte, wo sich die dem Wasserstoffgase mitfolgenden Wasserdämpfe niederschlugen. Das Glühen wurde noch eine halbe Stunde länger fortgesetzt, als schon kein Wasser mehr bemerkt wurde. Zu dem Versuch waren $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden erforderlich. Das Mineral wurde in einer Porzellankapsel in die Röhre gelegt; wendet man dazu ein Platinblech an, so verbindet sich eine kleine Portion Eisen mit dem Platin. Der Gewichtsverlust der Probe zeigt die Menge des fortgegangenen Sauerstoffs. Der Rückstand, welchen man im Wasserstoffgas hatte erkalten gelassen, war etwas zusammen gesintert, hatte ein eisengraues, nicht glänzendes Ansehen. Nachdem er gewogen worden, wurde er mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sich das Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöste. Die letzte Portion des Eisens mufste mit einer stärkeren Salzsäure, bei Digestion in der Wärme, ausgezogen werden, weil die Gegenwart der Titansäure den Zutritt der Säure zu dem Eisen erschwerte. Die Titansäure blieb ungelöst.

Die Lösung in Salzsäure, welche aufser dem Eisen auch andere Stoffe enthielt, wurde darauf mit Salpetersäure behandelt, und das Eisenoxyd, unter den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln, mit bernsteinsaurem Ammoniak daraus niedergeschlagen. Aus dem Gewicht des erhaltenen Eisenoxyds wurde das des Eisens bestimmt, und da das Gewicht des Sauerstoffs schon bekannt war, so konnte hieraus leicht gefunden werden, wie viel Oxyd und Oxydul im Minerale enthalten sey.

Die Lösung, aus welcher das Eisenoxyd gefällt worden, wurde darauf zur Trockne verdunstet, und der Rückstand, nachdem aus ihm die Ammoniaksalze durch Glühen vertrieben waren, mit Salzsäure behandelt, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak in Ueberschufs gesättigt. Bei einem Versuch wurde mit Ammoniak ein un-

bedeutender Niederschlag erhalten, welcher, vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz untersucht, sich als ein Gemenge von Ceroxyd und Yttererde erwies.

Darauf wurde das Mangan mit Hydrothion-Ammoniak ausgefällt, und der Niederschlag auf die gewöhnliche Weise behandelt.

Die filtrirte Lösung wurde sodann mit oxalsaurem Ammoniak geprüft, der oxalsaure Kalk abgeschieden und in kohlensauren verwandelt.

Die rückständige Flüssigkeit verdunstete man zur Trockne, und trieb die Ammoniaksalze durch Erhitzung aus, worauf der Rückstand, mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdunstet, und gelinde geglüht wurde. Das dann Erhaltene war immer reine schwefelsaure Talkerde.

Als die Lösung, aus der das Eisenoxyd gefällt worden, zur Trockne verdunstet und geglüht wurde, erhielt man zuweilen eine geringe Menge eines in Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Diefs war meistentheils ein wenig Titansäure und Kieselsäure. Die Menge hievon betrug indefs niemals mehr als ein Procent vom Gewicht des Minerals. Bei einem Versuch bestand der Rückstand gröfstentheils aus Zinnoxyd.

Die von der Salzsäure ungelöste Titansäure war niemals rein. Sie hatte ein mehr oder weniger bleigraues Ansehen. Nach dem Trocknen an offner Luft geglüht wurde sie mehr oder weniger rostgelb, und verlor dabei $\frac{3}{8}$ bis $\frac{5}{8}$ Proc. ihres Gewichts. Die graue Farbe rührte also von einer kleinen Portion Kohle her.

Die Titansäure wurde darauf in einem Gemenge von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser aufgelöst, was zuweilen mit Leichtigkeit geschah, zuweilen aber ein wiederholtes Kochen mit Schwefelsäure erforderte. Das, was die Schwefelsäure ungelöst liefs, war reine Kieselerde.

Die saure Auflösung wurde zur Verjagung des gröfseren Theils der in Ueberschufs hinzugesetzten Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde in Wasser ge-

löst, und die saure Flüssigkeit mit Hydrothion-Ammoniak geprüft, wobei, in einem Versuch, eine höchst geringe Menge Schwefelzinn erhalten wurde.

Darauf wurde Weinsäure hinzugesetzt, das Gemenge mit Ammoniak übersättigt, und nun Eisen und Mangan mit Hydrothion-Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde auf gewöhnliche Weise behandelt. Der Eisenoxydgehalt der Titanerde war immer unbedeutend; er überstieg nicht 1 Proc. vom Gewicht der Säure. Bei solchem Titaneisen, welches Mangan enthielt, wurde dagegen immer ein grofser Theil Manganoxyd in der Titansäure gefunden.

Die Auflösung wurde darauf zur Trockne verdunstet, und, nachdem man durch Glühen die Ammoniaksalze ausgetrieben und die Weinsäure zerstört worden, die rückständige Titansäure schwach, aber lange, mit Salpeter geglüht, die Masse mit Wasser behandelt, die Titansäure abfiltrirt, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet und darauf mit Ammoniak niedergeschlagen, wodurch Chromxydul erhalten wurde. Die Titansäure war gewöhnlich etwas roth, vermuthlich von einer Spur Mangan.

Bei einem Versuche blieb, nach mehrmaligem Auskochen mit Schwefelsäure, ein nicht unbedeutender Theil ungelöst zurück. Dieser wurde mit einer Lösung von kaustischem Kali gekocht, in der Absicht, dadurch die Kieselerde auszuziehen, und dann den Rückstand zu untersuchen. Hiebei schwoll das Pulver anfänglich auf, und alsdann löste sich ein Theil davon. Die Kalilauge wurde darauf zur Trockne verdunstet, bis zum gelinden Glühen erhitzt, und die Masse darauf mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit von dem Ungelösten abfiltrirt, und das Durchgegangene mit Salpetersäure gesättigt. Als die Flüssigkeit nahe gesättigt war, entstand ein geringer weifser Niederschlag, welcher sich in einem hinzugesetzten Ueberschufs von Salpetersäure nicht völlig auflöste. Die saure

Flüssigkeit wurde mit Hydrothion - Ammoniak versetzt, wodurch ein schmutzig gelber Niederschlag entstand, welcher bei Untersuchung sich als Schwefelzinn ergab.

Als die rückständige Lösung mit Ammoniak gesättigt wurde, fiel eine Portion Titansäure nieder. Die Lösung wurde darauf sauer gemacht und zur Trockne verdunstet, wodurch ein wenig Kieselerde erhalten wurde.

Das von der Kalilauge Ungelöste wurde mit Schwefelsäure behandelt, welche etwas Titansäure aufnahm; der Rückstand war Zinnoxyd.

Das Zinnoxyd wurde blofs in dem nicht magnetischen Titaneisen von Arendal angetroffen.

Das Gewicht der Titansäure wurde erhalten, indem man von der unreinen Titansäure das Gewicht der darin befindlichen fremden Stoffe abzog, wobei das in der geglühten Säure gefundene Mangan als Manganoxyd-Oxydul, und das Eisen als Eisenoxyd angenommen wurde. Dagegen sind diese kleine Quantitäten von Mangan und Eisen in der Analyse als Oxydul aufgeführt, weil es nicht glaublich ist, dafs das Wasserstoffgas eine Portion Oxyd unreducirt zurückgelassen haben sollte. Auch ist der Sauerstoffverlust bei dem Reductionsversuch in der Annahme berechnet, dafs er nur von der Reduction der Eisenoxyde zu Metall herrühre, weil es nicht wohl glaublich ist, dafs das Manganoxyd sich durch Wasserstoffgas zum regulinischen Zustand reducirt haben sollte; auch kann es gleichgültig seyn, ob das Mangan als Oxyd oder als Oxydul im Minerale gefunden wurde, weil im ersten Falle die Menge des Eisenoxyduls natürlicherweise vermehrt werden müfste, in demselben Verhältnisse als man annähme, dafs ein Theil des Sauerstoffverlustes beim Versuche von der Reduction des Manganoxyds zum Oxydul herrührte.

Das Mangan kommt übrigens nur im Ilmenit in merklicher Quantität, vor.

Zusammensetzung des Ilmenits.

Die äufseren Kennzeichen des Ilmenits sind aus G. Rose's Abhandlung hinlänglich bekannt *). Zur Analyse wurden Bruchstücke von gröfsern Krystallen angewandt. Die Analyse zweier verschiedenen Stücke gaben folgende Resultate:

(0,701 Grm. verloren beim Glühen in Wsserstoffgas 0,0835 =100:11,91).

(1,191 Grm. verloren beim Glühen in Wasserstoffgas 0,137 =100:11,5).

In 100 Theilen

		Sauerstoffgehalt.		Sauerstoffgehalt.
Titansäure	46,92	18,63	46,67	18,52
Eisenoxyd	10,74	3,29	11,71	3,59
Eisenoxydul	37,86	8,62	35,37	8,05
Manganoxydul	2,73	0,60	2,39	0,54
Talkerde	1,14	0,44	0,60	0,23
Kalk			0,25	0,07
Chromoxydul			0,38	
Kieselerde			2,80	
	99,39		100,17.	

Zusammensetzung der Titaneisen-Krystalle von Arendal in Norwegen.

Diese Krystalle kommen eingesprengt im derben Granat von Arendal vor. Sie sind klein, 1½ bis 2 Linien lang, meist eingewachsen, selten ganz. Sie lassen sich durch einen Hammerschlag mit Leichtigkeit von der Granatmasse absondern. Vor dem Löthrohr verhalten sie sich wie Titaneisen im Allgemeinen. Einige sind magnetisch, andere nicht. Gewöhnlich werden sie von Magneten an einer Stelle angezogen, an einer anderen nicht. Ehe ich wufste, dafs sie nicht alle magnetisch sind, machte ich eine Analyse von einer ohne Auswahl genommenen

*) Poggendorf's Annalen Bd. IX. S. 286.

Quantität. Späterhin analysirte ich die magnetischen und die unmagnetischen besonders.

Das spec. Gew. der magnetischen war bei 14° C. =4,745.

Das spec. Gew. der unmagnetischen, ebenfalls bei 14° C. =4,488.

Es ist wohl unnöthig zu bemerken, dafs nur solche Krystalle zur Analyse genommen wurden, die äufserlich ganz frei von fremden Stoffen waren.

Die Analyse gab auf 100 Theile:

	Gemischte Krystalle. (1,0275 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,2137 = 100 : 20,8)	Sauerstoffgehalt.	Unmagnetische Krystalle. (0,9008 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,1895 = 100 : 21,035)	Sauerstoffgehalt.	Magnetische Krystalle. (0,9332 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,1987 = 100 : 21,292)	Sauerstoffgehalt.
Titansäure	24,19	9,61	23,59	9,37	20,41	8,11
Zinnoxyd					3,64	0,78
Eisenoxyd	53,01	16,26	58,51	17,94	55,23	16,94
Eisenoxydul	19,91	4,54	13,90	3,16	19,48	4,44
Talkerde	0,68	0,26	1,10	0,43	0,73	0,28
Kalk	0,33	0,09	0,86	0,44	0,32	0,09
Chromoxydul			0,44			
Kieselerde	1,17		1,88		0,80	
	99,29		100,28		100,61.	

Zusammensetzung des Titaneisens von Egersund.

Es kommt in derben Stücken vor und enthält Quarzkörner eingesprengt. Es zerfällt leicht unter dem Hammer. Die Bruchfläche ist in einer Richtung uneben, metallglänzend, in anderer schiefrig, die Oberfläche spiegelglänzend, auch matt, eisengrau, selten überzogen mit einem weifsgrauen Anflug. Ritzt Apatit, fast Feldspath. Hie und da magnetisch. Pulver schwarzgrau, zuweilen vom Magneten angezogen. Specifisches Gewicht, bei 21° C. =4,787.

Vor dem Löthrohr rundet es sich an den Kanten ab; im Uebrigen verhält es sich wie Titaneisen im Allgemeinen.

Die Analyse, an drei verschiedenen Stufen angestellt, gab auf 100 Theile:

	(0,911 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,137=100: 15,04)	Sauerstoff-gehalt.	(0,6054 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,0829=100: 13,69)	Sauerstoff-gehalt.	(0,6864 Grm. verloren im Wasserstoffgas 0,1=100: 14,57)	Sauerstoff-gehalt.
Titansäure	39,04	15,50	42,57	16,90	41,08	16,30
Eisenoxyd	29,16	8,95	23,21	7,12	25,93	7,95
Eisenoxydul	27,23	6,20	29,27	6,27	29,04	6,62
Manganoxydul	0,21	0,05				
Talkerde	2,30	0,89	1,22	0,47	1,94	0,75
Kalk	0,96	0,27	0,50	0,14	0,49	0,14
Ceroxyd und Yttererde					0,58	
Chromoxydul	0,12		0,33			
Kieselerde	0,31		1,65		0,07	
	99,33		98,75		99,13.	

Wenn man aus diesen Analysen *) eine Formel für die Zusammensetzung der zerlegten Titaneisenarten aufzufinden sucht, kann man schicklicherweise kein anderes Resultat daraus herleiten, als dafs sie aus Fe $\ddot{Ti}$ bestehen, gemengt mit $\dot{Mn}$, $\dot{Mg}$, $\dot{Ca}$ $\ddot{Ti}$ und Eisenoxyd. Vielleicht findet man es anstöfsig, einen so grofsen Theil Eisenoxyd als zusammenkrystallisirt mit $\dot{Fe}$ $\ddot{Ti}$ anzunehmen; allein wenn man sich erinnert, dafs sowohl der Ilmenit wie das Titaneisen von Arendal, nach G. Rose's Versuchen, dieselbe Krystallform wie das Eisenoxyd haben,

*) In dem Verhältnisse zwischen Eisenoxyd und Eisenoxydul weichen diese Analysen von denen, welche früher H. Rose anstellte (Dies. Ann. Bd. 91. S. 276.), bedeutend ab; in der Menge des Eisens stimmen sie jedoch sehr nahe überein. *P.*

Digitized by Google

so kann man wohl nicht mit Grund ermangeln, diese Meinung anzunehmen.

Diese Isomorphie zwischen $\dot{Fe}\ddot{Ti}$ und $\dddot{Fe}$ hat ihren Grund darin, dafs man, wenn man das Symbol des Titans durch das des Eisens ersetzt, das Symbol des Eisenoxyds bekommt. Titan und Eisen sind bekanntlich mit einander isomorph.

Wenn man diese Zusammensetzung annimmt, so folgt daraus weiter, dafs Eisenoxyd und titansaures Eisenoxydul in unendlich vielen Verhältnissen mit einander verbunden vorkommen können. In den eben beschriebenen Arten findet man auch das Eisenoxyd von 10,74 bis 58,51 Procent vom Gewicht des Titaneisens.

Will man die Isomorphie zwischen $\dot{Fe}\ddot{Ti}$ und $\dddot{Fe}$ nicht annehmen, so wird man zu der Voraussetzung gezwungen, dafs neutrale, basische und überbasische Titanate gleiche Krystallform haben, was im Allgemeinen wohl nicht mit der Erfahrung übereinstimmt.

Die hier angegebenen Resultate ergeben sich zwar nicht genau aus der Rechnung, weichen sogar bisweilen sehr ab; allein man erinnere sich nur, dafs ein kleiner Fehler bei Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Eisenoxyde einen grofsen Unterschied zwischen dem gefundenen und dem wirklichen Verhältnisse verursachen kann. Dafs im Allgemeinen die Menge der Titansäure zu grofs ist, mufs von mechanisch eingemengter Säure herrühren, was auch dadurch bestätigt wird, dafs bei Auflösung in Salzsäure immer eine kleine Portion Titansäure ungelöst bleibt.

Was die Kieselerde betrifft, so scheint sie in keinem gehörigen Verhältnisse zur Talk- oder Kalkerde zu stehen. Vermuthlich ist auch sie mechanisch eingeschlossen. Hinsichtlich des Zinnoxyds braucht nur bemerkt zu werden, dafs es als Ersatz für eine Portion der Titansäure angesehen werden mufs.

Man kann auch, obgleich nicht sehr genau, den Sauer-

stoffgehalt der Eisenoxyde durch Gewichtszunahme des geschlämmten Titaneisens beim Glühen an offner Luft bestimmen. Das Titaneisen von Egersund nahm bei einem solchen Versuch 2,6 Procent an Gewicht zu.

V. *Von der Wirkung der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure auf das Zink; von Hrn. A. de La Rive.*

(*Bibliothèq. universelle T.* 43. *p.* 391.).

Als ich neulich beschäftigt war zu untersuchen, welche Eigenschaft das Zink am geeignetsten mache zur Errichtung Volta'scher Säulen, wurde ich ungemein von einer Thatsache überrascht, die ohne Zweifel den meisten Chemikern nicht entgangen ist, nämlich von dem großen Unterschiede in der Stärke der chemischen Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zink, je nachdem dieses sehr rein oder, wie das im Handel vorkommende, mit fremden Stoffen verunreinigt ist. Das durch Destillation gereinigte Zink wird von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen, besonders in den ersten Augenblicken, und giebt, selbst nachdem die Wirkung eine ziemlich lange Zeit gedauert hat, nur wenig Blasen Wasserstoffgas, die einander langsam folgen. Das gewöhnliche, im Handel vorkommende Zink dagegen giebt unter denselben Umständen eine außerordentliche Menge Wasserstoffgas, mit jenem Aufbrausen und Ungestüm, welches Allen, die dieses Gas bereiteten, genugsam bekannt ist. Ich wurde begierig, die Ursache dieses Unterschiedes aufzusuchen, da es mir schien, als habe sie nicht so, wie sie es verdient, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Die Resultate, welche ich in dieser Beziehung erhielt, erlaube ich mir hier mitzutheilen.

Zwei Umstände scheinen hauptsächlich von grofsem Einflufs zu seyn auf die Lebhaftigkeit der chemischen Action, welche die verdünnte Schwefelsäure auf das Zink ausübt, erstlich: die Beschaffenheit des Zinks, und zweitens: der Wassergehalt der Säure. Zwar übt auch die Temperatur einen Einflufs aus, insofern als sie steigt die chemische Action stärker wird; allein innerhalb gewisser Gränzen, bei etwa zehn Grad mehr oder weniger, scheint mir dieser Einflufs nicht so beträchtlich, als dafs man ihn immer berücksichtigen müfste; doch zog ich ihn in mehreren Fällen sorgfältig in Betracht, wie man weiterhin sehen wird.

Bei den folgenden Versuchen suchte ich die Stärke der chemischen Action durch die Menge des in einer gegebenen Zeit entwickelten Wasserstoffgases zu messen; so dafs also die Resultate, welche ich erhielt, zunächst die Bestimmung der Umstände zum Zweck haben, die auf die Menge des Wasserstoffgases von Einflufs sind, welche durch die von der verdünnten Schwefelsäure auf das Zink ausgeübte Wirkung in einer gegebenen Zeit erzeugt werden kann. Um die Menge des entwickelten Wasserstoffgases zu messen, bediente ich mich einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, die etwa dreifsig Gramm (eine Unze) Wasser fafste. Diese Flasche war unten zur Seite mit einer senkrecht in die Höhe gehenden Röhre versehen, die zwei Millimeter im Durchmesser, und drei Decimeter in Länge hielt, überdiefs in gleiche Volumentheile, jeder von zehn Cubik-Millimeter, getheilt war. Nachdem die Flasche mit gesäuertem Wasser gefüllt worden, befestigte ich mit Wachs einen Cylinder von Zink an das Ende des Stöpsels. Wenn nun der Stöpsel eingesetzt wurde, tauchte das Zink in die Flüssigkeit, und das Gas, welches durch die augenblicklich eintretende chemische Action entwickelt wurde, trieb eine Portion Flüssigkeit in die Röhre, welche nothwendig seinem eignen Volumen gleich seyn mufste. (Das Gas mufste aber

desto mehr comprinirt werden, je höher die Flüssigkeit in der Röhre stieg. *P.*) Ich brauchte demnach nur die Abtheilungen zu zählen, bis zu welchen die Flüssigkeit in einer gegebenen Zeit emporstieg, um sehr genau die Menge des in derselben Zeit entwickelten Gases zu erfahren. Diefs Verfahren, welches schon mein Vater anwandte, um die bei Zersetzung des Wassers durch die Säule entwickelte Gasmenge zu messen, ist einer sehr grofsen Genauigkeit fähig, und erlaubt Unterschiede wahrzunehmen, die man sonst nicht bemerken würde; bei der Ausführung erfordert es jedoch einige Vorsichtsmafsregeln, die im Einzelnen zu beschreiben sehr langweilig seyn würde, überdiefs leicht zu erlernen sind.

Ich untersuchte zunächst, welches Verhältnifs Wasser der Schwefelsäure beigemengt werden müsse, damit man sowohl mit destillirtem, als mit käuflichem Zink das Maximum des Effects bekomme, d. h. die gröfstmögliche Menge Wasserstoffgas in einer gegebenen Zeit. Folgende Gemenge, welche zur Unterscheidung mit Nummern versehen sind, habe ich angewandt*):

No.	Dichte.	Schwefelsäure in 100 Gewichtstheilen des Gemenges.
1	1,137	20,20
2	1,182	25,64
3	1,215	29,85
4	1,218	35,28
5	1,326	43,25
6	1,532	64,20.

Ich schüttete nach einander ein jedes dieser sechs Gemenge in die Flasche, und steckte bald käufliches, bald destillirtes Zink hinein, mit der Vorsicht, von beiden

*) Nachdem ich die Dichtigkeit dieser Gemenge bestimmt hatte, zog ich die vom Hrn. Dumas in seinem *Traité de Chimie* (T. 1. p. 182.) gegebenen Tafel zu Rathe, um die in ihnen enthaltenen Gewichtsmengen Schwefelsäure von 1,848 Dichtigkeit zu erfahren.

Zinksorten eine genau gleich grofse Fläche unterzutauchen. Diese betrug zweihundert Quadrat-Millimeter, sowohl hier als auch bei allen Versuchen, welche folgen; jedesmal, wenn ich eine neue Zinkstange hineinsteckte, erneute ich auch die Flüssigkeit. Auch wurde die Temperatur bestimmt, sowohl zu Anfange, als zu Ende, als auch zu verschiedenen Zeiten im Laufe des Versuchs. Zu Anfange der Wirkung, und zu verschiedenen Zeiten während derselben wurde die Zahl der Minuten und Secunden aufgezeichnet, welche die Flüssigkeit gebrauchte, um in der Röhre eine gewisse Zahl von Abtheilungen, bald 10, bald 20, bald 30, in die Höhe zu steigen. Man setzte den Versuch so lange fort, bis die Geschwindigkeit der Gasentwicklung, welche im steten Wachsen war, beständig wurde, oder anfing abzunehmen, und man hielt nicht eher ein, als bis ein Funfzig von Beobachtungen zeigte, dafs entschieden keine mögliche Beschleunigung in der Geschwindigkeit dieser Entwicklung stattfinde. Mithin suchte ich das Maximum von Gas zu bestimmen, was für jeden Fall in einer gegebenen Zeit entwickelt wurde, und diese Maxima waren es, welche ich mit einander verglich.

Die folgende Tafel giebt an, welche Zeit für jede der sechs Gemenge aus Wasser und Säure erforderlich war, damit die in der Flasche erzeugte Menge vom Wasserstoffgas die Flüssigkeit um 30 Abtheilungen in der Röhre heben könne, d. h. damit die Menge des entwickelten Gases 300 Cubik-Millimeter betrage. Die Oberfläche der beiden Zinksorten, die hinter einander der Wirkung des gesäuerten Wassers ausgesetzt wurden, betrug, wie gesagt, 200 Quadrat-Millimeter.

	Säure No. 1.	Säure No. 2.	Säure No. 3.	Säure No. 4.	Säure No. 5.	Säure No. 6.
Käufliches Zink	0′ 6″	0′ 3″	0′ 2″	0′ 3″	0′ 4″	0′ 9″
Destillirtes Zink	3′30″	1′50″	0′30″	0′26″	0′24″	1′30″

Es

Es ist hiebei zu bemerken, dafs, bei allen Versuchen, die Flüssigkeit zu Anfange eine gleiche Temperatur hatte, nämlich 10 bis 12° C., und dafs diese Temperatur um so mehr stieg, als die chemische Action lebhafter zu seyn schien; so stieg sie bei Wirkung der Säure No. 3. auf käufliches Zink innerhalb 15 Minuten um 5°. Es schien mir überflüssig, die Temperaturzunahmen für jeden einzelnen Fall anzugeben, wiewohl ich sie sorgfältig aufzeichnete; die allgemeine Bemerkung, welche ich oben machte, scheint mir hinreichend.

Eine andere bemerkenswerthe Thatsache besteht darin, dafs die Gasentwicklung in den ersten Augenblicken der chemischen Einwirkung immer sehr langsam ist, und von da ab zunimmt, beim käuflichen Zink mit sehr grofser Geschwindigkeit, beim destillirten Zink aber mit sehr geringer, dergestalt, dafs sie bei ersterem schon nach zehn Minuten ihr *Maximum* erreichte, während sie bei dem zweiten oft erst nach mehreren Stunden dahin gelangte, vor allem, wenn die Säuren sehr verdünnt waren, wie No. 1., No. 2. und No. 3. Nur die Säure No. 6. machte eine Ausnahme; bei beiden Zinksorten war die Entwicklungsgeschwindigkeit in den ersten Momenten der Action am gröfsten, und bald hernach fing sie an abzunehmen.

Aus den obigen Versuchen folgt, dafs, bei der Einwirkung auf käufliches Zink, das Gemenge No. 3., welches 30 Gewichtstheile Schwefelsäure und 70 Gewichtstheile Wasser enthält, die gröfste Quantität Wasserstoffgas in einer gegebenen Zeit entwickelt; die Säuren No. 2., No. 4. und No. 5. üben eine etwas schwächere Wirkung aus, besonders aber entwickeln No. 1. und No. 6. eine weit geringere Menge Gas. Man kann demnach im Allgemeinen sagen, dafs die Gewichtsmenge von concentrirter Schwefelsäure, die in einer verdünnten Säure enthalten seyn mufs, damit die chemische Wirkung auf käufliches Zink sehr lebhaft sey, mehr als 25 und weniger als 50 Procent dieser verdünnten Säure betragen müsse.

Es scheint nicht, als folge die Wirkung der verschiedenen Gemische aus Säure und Wasser auf das destillirte Zink genau denselben Gang; wenigstens ist es schwierig zu sagen, welches dieser Gemische das *Maximum* des Effectes hervorbringe. Indeſs scheint es No. 5. zu seyn, und andrerseits übt No. 1., welches auf käufliches Zink stärker wirkt als No. 6., auf destillirtes Zink eine schwächere Wirkung aus als No. 6.

Untersuchen wir jetzt, was die Ursache dieser so merklichen Verschiedenheit zwischen dem käuflichen und destillirten Zinke sey.

Man könnte zunächst versucht seyn, sie dem Umstande zuzuschreiben, daſs das destillirte Zink, welches sehr compact zu seyn scheint, der Einwirkung des gesäuerten Wassers einen beträchtlicheren Widerstand leiste als das käufliche Zink, zwischen dessen Theilchen die Flüssigkeit, vermöge des anscheinend porösen Gefüges, weit leichter einzudringen im Stande sey. Allein die Dichtigkeit des destillirten Zinks ist in der That nicht gröſser als die des käuflichen, wovon ich mich durch eine genaue Wägung zweier gegossenen Cylinder aus beiden Zinksorten überzeugt habe *). Ueberdieſs behalten beide Zinksorten auch als sehr zartes Feilicht ihre Eigenschaften bei, was schwer mit der genannten Erklärung zu vereinbaren ist.

Wie es scheint, ist es also mehr die Beimengung gewisser fremder Substanzen, als die besondere Structur, vermöge welcher das käufliche Zink lebhafter als das destillirte von der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure angegriffen wird.

Es schien mir demnach von Interesse, zu untersuchen, bis zu welchem Punkt die Gegenwart eines fremden Metalls im destillirten Zink die Eigenschaften desselben in

*) Die Dichte des destillirten und geschmolzenen Zinks, dessen ich mich bediente, betrug 7,20 bei 18° C., die des käuflichen betrug genau eben so viel.

Bezug auf die genannte Wirkung abändern könne. Zu dem Ende schüttete ich in schmelzendes destillirtes Zink ein Neuntel seines Gewichts Eisenfeilicht, und eben so versetzte ich drei andere Portionen mit Feilspähne von Zinn, Blei und Kupfer. Ich gofs hieraus vier Stangen, von denen demnach jede 9 Theile Zink und 1 Theil des fremden Metalls enthielt. Zur Unterscheidung nenne ich diese vier Cylinder: Zink-Zinn, Zink-Blei, Zink-Kupfer und Zink-Eisen.

Diese Cylinder wurden, wie die vom destillirten und vom käuflichen Zink, nach einander in verschiedene Gemenge von Säure und Wasser gesteckt, und, wie vorhin, zeichnete ich für jeden die Zeit auf, welche das durch die chemische Action entwickelte Gas gebrauchte, um die Flüssigkeiten dreifsig Abtheilungen in dem Seitenrohre zu heben. Die Oberfläche des der Wirkung der Säure ausgesetzten Zinks war bei allen Cylindern gleich (nämlich 200 Quadrat-Milimeter), eben so wie die Temperatur, welche die Flüssigkeit zu Anfange des Versuchs besafs.

Folgende Tafel enthält die Zeiten, welche die verschiedenen Zinksorten bei Eintauchung in die Säuren No. 1., No. 2., No. 3. gebrauchten, um eine gleiche Menge Wasserstoffgas zu entwickeln.

Mit der Säure No. 1. — Temperatur 10° C.

Destillirtes Zink	Zink-Zinn	Zink-Blei	Zink-Kupfer	Zink-Eisen	Käufliches Zink
3'27"	24"	12"	4 bis 6"	4"	4"
Mit der Säure No. 2. — Temperatur 10° C.					
1'50"	12"	9"	6"	3"	3"
Mit der Säure No. 3. — Temperatur 15° C.					
0'30"	12"	10"	3 bis 4"	2 bis 1"	2 bis 1"

Diese Tafel zeigt uns, dafs im Allgemeinen das Verhältnifs von Säure, welches mit käuflichem Zink die

stärkste Gasentwicklung giebt, auch das günstigste für die übrigen Zinksorten ist; wir sehen überdiefs, dafs die angewandten Zinkarten hinsichtlich der Wirkung, welche sie von verdünnter Schwefelsäure erleiden, wenn man mit den mindest angreifbaren anfängt, folgende Reihe einnehmen: *destillirtes Zink*, *Zink-Zinn*, *Zink-Blei*, *Zink-Kupfer*, *Zink-Eisen*, und *käufliches Zink*. Zink-Zinn und Zink-Blei wichen sehr wenig von einander ab, und das Zink-Eisen gab immer eben so viel Gas wie das käufliche Zink. Man mufs noch bemerken, dafs, bei allen diesen Zinksorten, die Entwicklung von Wasserstoffgas sehr langsam anfing, dann schneller ging, und, je nach der Natur des Zinks, mehr oder weniger rasch das *Maximum* ihrer Geschwindigkeit erreichte, welches in der obigen Tafel angegeben ist. Ein einziger Cylinder zeigte beständig eine Ausnahme, nämlich der von *Zink-Kupfer*. In den ersten Momenten der Eintauchung war die chemische Action weit lebhafter als späterhin, und sie wurde stets langsamer und langsamer. Man kann diefs sicher der schwärzlichen Schicht einer Art Oxyd zuschreiben, welche die angegriffene Fläche überzog und die Flüssigkeit in ihrer Wirkung hinderte; denn wenn man diese feuchte und wenig anhaftende Schicht ablöste, so erlangte die Gasentwicklung ihre ganze Stärke wieder, bis sich wieder eine neue Schicht gebildet hatte, was sehr bald geschah. So z. B. waren, wenn man das Zink-Kupfer in die Säure No. 3. tauchte, 3 bis 4″ erforderlich, damit die Flüssigkeit um 30° in dem Seitenrohr stieg; nach Ablauf von 10 Minuten, waren dazu 14″ erforderlich; und, wenn man das Oxyd fortnahm, waren abermals nur 3″ nöthig.

Um die Erscheinungen zu studiren, welche bei anhaltender Wirkung der Schwefelsäure auf jede der Zinksorten eintreten möchten, brachte ich kleine Cylinder von gleicher Gröfse in die mit Säure gefüllten Flaschen. Es wurden zwei Versuche angestellt, einer mit der verdünnt-

sten Säure, welche wir No. 1. genannt haben, und der andere mit der stärksten oder No. 6. Mit der ersten Säure war die Wirkung beim käuflichen Zink, beim Zink-Eisen und Zink-Kupfer sogleich sehr lebhaft; hörte aber nach 24 Stunden auf. Es hatte sich schwefelsaures Zink gebildet und ein schwärzliches Pulver abgesondert, wahrscheinlich ein Oxyd des mit dem Zink verbundenen Metalls. Auf das destillirte Zink, das Zink-Blei und Zink-Zinn war die Wirkung weit schwächer; sie schien jedoch während der acht Tage, dafs der Versuch dauerte, beständig an Stärke zuzunehmen. Bei der mit Wasser am wenigsten verdünnten Säure No. 6. war die Wirkung auf alle Zinksorten sehr schwach, schien aber bei allen fast gleich zu seyn; vielleicht war sie ein wenig stärker bei den drei, welche von der verdünnteren Säure weniger angegriffen wurden. Als nach einiger Zeit die Action aufgehört hatte, bemerkte man, dafs blofs das destillirte Zink keinen Rückstand hinterlassen, und eine vollkommen klare und durchsichtige Flüssigkeit gegeben hatte; die übrigen Zinksorten hatten einen Rückstand hinterlassen, der im Verhältnifs stand zur Natur des einer jeden derselben beigemengten Metalls.

Jetzt da wir den Einflufs der mit dem Zink gemengten Substanz auf die chemische Action nachgewiesen haben, bleibt noch zu versuchen, ob wir diesen Einflufs nicht erklären können. Die Umstände, welche das uns beschäftigende Phänomen begleiten, machen es wahrscheinlich, dafs es ganz oder zum Theil von einer elektrischen oder vielmehr elektrochemischen Action herrührt.

Der erste dieser Umstände ist der Einflufs, den die Gegenwart eines dem Zinke beigemengten fremden Metalls auf die Beschleunigung der Wasserzersetzung und Wasserstoffgas-Entwicklung ausübt.

Der zweite besteht darin, dafs die Gemenge von Säure und Wasser, welche bei ihrer Einwirkung auf die Zinksorten, mit Ausnahme des ganz reinen Metalls, die

Digitized by Google

gröfste Menge Wasserstoffgas entwickeln, auch gerade die besten Elektricitätleiter sind. Hievon habe ich mich dadurch überzeugt, dafs ich die sechs Säure-Mischungen, welche ich im Laufe dieser Versuche gebrauchte, Paarweise mittelst eines doppelten Galvanometers in die Volta'sche Kette brachte und dabei alle Vorsichtsmafsregeln anwandte, um sie unter völlig gleiche Umstände zu versetzen. Ich bediente mich eines empfindlichen Galvanometers und einer Säule bald von 20, bald von 40 Plattenpaaren. Ich sah immer dabei, dafs No. 4. und besonders No. 3. die besten Elektricitätsleiter waren. No. 1. und No. 2. einerseits, No. 5. und No. 6. andrerseits waren weit schlechtere Leiter, besonders No. 6. Ich fürchte zu umständlich zu werden, wollte ich über die Art, wie ich das Leitungsvermögen dieser Flüssigkeiten bestimmte, alle Einzelheiten anführen. Ich werde übrigens sehr bald auf diesen Gegenstand zurückkommen, bei Gelegenheit von allgemeinern Untersuchungen über Elektricitätsleitung und die dieselbe abändernden Ursachen. Frühere Versuche hatten mir schon bewiesen, dafs concentrirte Schwefelsäure ein weit schlechterer Leiter der Elektricität ist, als verdünnte Säure; allein die neueren Versuche, von denen ich so eben sprach, zeigen uns noch bestimmter, dafs wenn eine verdünnte Schwefelsäure am möglich besten leiten soll, sie nicht weniger als 30, und nicht mehr als 50 Procent ihres Gewichts reiner Schwefelsäure enthalten müsse. Es folgt daraus, dafs dasselbe Gemisch von Wasser und Säure, welches auf käufliches Zink die lebhafteste Action ausübt, auch genau das ist, welches die Volta'sche Elektricität am besten leitet.

Noch eine Thatsache endlich, welche geeignet ist, die oben ausgesprochene Hypothese über die Natur des in Rede stehenden Phänomens zu bestätigen, ergiebt sich, wenn man eine Stange destillirten Zinks und einen Platindraht, beide in dieselbe Säure getaucht, metallisch mit

einander in Berührung setzt. Es entwickelt sich um den Platindraht eine grofse Menge Blasen von Wasserstoffgas, und die gesammte Gasmenge, welche, wenn Zink und Platin sich berühren, entwickelt wird, ist mehr als doppelt so grofs wie die, welche sich mit dem Zink allein entbindet. Im ersten Falle nämlich sind 30″ erforderlich, damit die Flüssigkeit sich um 30 Abtheilungen in der Seitenröhre hebe; im letzten Falle dagegen, wenn dasselbe Zink eine eben so grofse Oberfläche der Wirkung derselben Säure darbietet, bedarf es dazu 1′ 30″. Die absoluten Werthe dieser Zahlen variirten natürlich nach mehreren Umständen; allein ihr Verhältnifs veränderte sich nicht merklich. Die chemische Action der Schwefelsäure auf destillirtes Zink wird demnach durch dessen Berührung mit einem andern Metalle, wie Platin, verstärkt, wie aus der Messung der Menge des in einer gegebenen Zeit entwickelten Wasserstoffgases hervorgeht.

Um den Versuch, welchen wir erwähnt haben, dem Fall, wo das Zink ein fremdes Metall beigemengt enthält, noch ähnlicher zu machen, kann man den Cylinder von destillirtem Zink mit sehr feinem Platindraht umwinden, sowohl der Länge als der Quere nach, oder auch an verschiedenen Punkten der Oberfläche kleine Platinspitzen von 3 bis 4 Millimeter Länge einsetzen. Auf welche Weise auch diese Platindrähte mit dem Zink in Berührung gebracht seyn mögen; so sieht man doch, bei Eintauchung des Cylinders in das gesäuerte Wasser, dafs die Wasserstoffgasblasen sich längs den Platindrähten entwickeln. Der entblöfste Theil des Zinks erleidet eine anfängliche Oxydation, löst sich aber in dem Maafse, als er sich oxydirt, in der Flüssigkeit, und bildet schwefelsaures Zinkoxyd. Die Gesammtmenge des Wasserstoffgases, welche ein so mit Platindrähten bedeckter Zinkcylinder erzeugt, ist auch weit beträchtlicher als die, welche unter denselben Umständen von demselben Zink

für sich entwickelt wird *). Es würde schwierig seyn, genau das Verhältniſs zwischen diesen beiden Gröſsen anzugeben, denn es hängt von der Weise ab, wie der Platindraht um den Zinkcylinder angebracht ist, so wie von der Zeit, die seit dem Beginn der Action verflossen ist.

Aus dem Obigen folgt, daſs wir den Vorgang bei Auflösung eines mit fremden Stoffen verunreinigten Zinks als analog betrachten können, dem Fall, wo man das Zink mit Platindrähten umwickelt. Die geringe chemische Action, welche immer bei reinem Zink statt findet, erregt einen elektrischen Strom zwischen jedem Zinktheilchen und dem es berührenden Theilchen vom fremden Metalle. Diese kleinen Molecularströme zersetzen das Wasser, welches sie durchdringen, führen den Wasserstoff zum beigemengten Molecüle, welches in allen hier angewandten Gemengen negativ ist, und den Sauerstoff zum Zinkmolecüle, welches positiv ist. Letzteres Molecül verbindet sich, so wie es oxydirt ist, mit der in der Flüssigkeit befindlichen Schwefelsäure und bildet schwefelsaures Zinkoxyd, welches aufgelöst bleibt. Die Wasserzersetzung und folglich die Wasserstoffgasentwicklung in einer gegebenen Zeit wird demnach um so beträchtlicher seyn, als die elektrischen Ströme zwischen den einzelnen Theilchen stärker sind. Die Intensität dieser Ströme hängt aber von dem Leitungsvermögen der Säure ab, und wie wir gesehen haben, ist die Gasentwicklung desto beträchtlicher, je stärker dieses Leitungsvermögen ist. Auch muſs die Intensität von dem Unterschiede in der Oxydirbarkeit des Zinks und des demselben beigemengten Me-

*) Die Gesammtmenge des Wasserstoffgases, welche, da kein Sauerstoffgas entwickelt wird, nothwendig durch die Menge des aufgelösten Zinks bedingt ist, sollte man meinen, könnte in beiden Fällen nicht verschieden seyn; ein Andres ist es freilich mit der Gasmenge, die in einer gegebenen Zeit entbunden wird, sie ist natürlich durch die Geschwindigkeit der Entwicklung bedingt.
P.

talls abhängen; jedoch sehen wir, daſs das Zink-Eisen von allen Gemengen die gröſste Wirkung hervorbringt. Es scheint demnach, als müſste das Zink-Kupfer am wirksamsten seyn, da das Kupfer negativer ist als das Zink. Allein man muſs erwägen, daſs die Stärke des Stroms auch von der Leichtigkeit abhängt, mit welcher derselbe vom negativen Metall in den flüssigen Leiter übergeht; nun aber geht der Strom aus Eisen weit leichter als aus Kupfer in die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure über. Ueberdieſs muſs man bemerken, daſs die Wirkung auf das Zink-Kupfer in den ersten Augenblicken immer weit stärker ist als späterhin, zuweilen sogar stärker als die auf das Zink-Eisen. Dieſs rührt von dem schwarzen Pulver her, welches sich bald nach dem Beginn der Action auf der Oberfläche des Zink-Kupfers absetzt, und welches, wie ich mich überzeugt habe, nichts anderes ist, als schwach oxydirtes Zink, herrührend aus der Zersetzung des schon in der Flüssigkeit gelösten schwefelsauren Zinkoxyds, einer Zersetzung, welche durch die von den Zinktheilchen zu den Kupfertheilchen gehenden elektrischen Ströme bewirkt wird. Da die Bestandtheile des Zink-Eisens eine geringere elektrische Kraft als die des Zink-Kupfers haben, so können sie wohl das Wasser zersetzen, aber nicht das schwefelsaure Zink. Hiedurch geschieht es, daſs bei den ersteren die Wirkung nicht aufhört, sondern zunimmt, während sie bei den letzteren an Stärke verliert, so lange man wenigstens nicht den Ueberzug der Oberfläche fortschafft, wornach sie sogleich auf einige Augenblicke sehr lebhaft wird, um von Neuem abzunehmen.

Genau von derselben Ursache rührt die analoge Verzögerung her, welche man, bei Anwendung des destillirten Zinks in Berührung mit einem oder mehreren Platindrähten, nach einigen Augenblicken in der Geschwindigkeit der Wasserstoffgasentwicklung bemerkt. Es bildet sich auf der Oberfläche der Platindrähte ein Absatz

von eben diesem Zinkoxyd, aus der Zersetzung des schwefelsauren Zinkoxyds herrührend, welcher nach und nach die Action des negativen Elementes schwächt. Wechselt oder reinigt man die Platindrähte, so sieht man augenblicklich die Wirkung ihre frühere Lebhaftigkeit wieder annehmen.

Sind wir nicht gegenwärtig zu dem Schlufs berechtigt, dafs die Verschiedenheit, welche in Bezug auf die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure zwischen dem sehr reinen und dem käuflichen Zink vorhanden ist, davon herrührt, dafs das letztere fremde Stoffe einschliefst? Auch wird diese Vermuthung durch die chemische Analyse unterstützt, indem sie zeigt, dafs das im Handel vorkommende Zink, wenigstens das zu meinen Versuchen angewandte, einige Spuren Zinn, Blei und etwas mehr als ein Procent Eisen enthält *). Nun haben wir oben gesehen, dafs das destillirte Zink, durch eine Beimengung von Eisen, die ein Neuntel seines Gewichts beträgt, in Stand gesetzt wird, eben so viel Gas als das käufliche Zink zu entwickeln. Ich habe mich indefs durch mehrere Versuche überzeugt, dafs die Beimengung von Eisen nicht nothwendig so grofs zu seyn braucht, vielmehr, dafs schon weniger als zwei Proc. Eisenfeilicht dem reinen Zink die Eigenschaft ertheilen, mit verschiedenen Gemengen von Schwefelsäure und Wasser eine eben so grofse Menge Wasserstoffgas zu entwickeln, wie das reine Zink. Bemerken wir noch, dafs wir auch auf dieselbe Weise erklären können, weshalb das destillirte Zink stärker angegriffen wird, wenn die Action schon einige Stunden gedauert hat, als im ersten Moment derselben, nämlich deshalb, weil alsdann die Oberfläche schon ein wenig oxydirt ist, und weil diefs Oxyd eine ähnliche Rolle wie das fremde negative Metall spielt. Ich habe auch be-

*) Hr. Prof. Planche, der die Güte hatte, das von mir angewandte käufliche Zink zu analysiren, fand darin, aufser den genannten Stoffen, eine ziemlich starke Quantität von Cadmium.

merkt, dafs es, um die Lebhaftigkeit der Action zu beschleunigen, vortheilhaft ist, das Zink häufig aus der Flüssigkeit zu ziehen und der Luft auszusetzen, was sich leicht durch die Oxydation des feuchten Zinks an der atmosphärischen Luft erklärt.

Was die Temperaturerhöhung bei Einwirkung der Säure auf die verschiedenen Zinksorten betrifft, die mit der Lebhaftigkeit der chemischen Action steigt, so rührt sie wahrscheinlich von der Action der Molecularströme ab. Denn wenn wir die Intensität dieser Ströme nach der Menge des entwickelten Gases beurtheilen, so sehen wir, dafs die erzeugte Wärme um so stärker ist, als mehr Gas entwickelt wird. Auch andere Versuche über den Wärmeeinflufs der Elektricität, deren Auseinandersetzung zu weit vom Gegenstande dieses Aufsatzes abführen würden, scheinen mir durchaus mit dieser Ansicht übereinzukommen.

Ich kann nicht schliefsen, ohne noch eine Klasse von Thatsachen zu erwähnen, geeignet, wie mir scheint, die Existenz der Molecularströme zu bestätigen, welche nach unserer Hypothese an der Oberfläche des vom gesäuerten Wasser angegriffenen Zinks statt finden. Diese Thatsachen stehen in Beziehung zur Elektricitätsleitung der verschiedenen Zinksorten. Wenn man sie nach einander Paarweise an die Enden eines Galvanometers bringt, und in sehr mit Wasser verdünnte Schwefelsäure (No. 3.) taucht, so findet man, dafs sie folgende Reihe einnehmen, in der jedes Glied positiv gegen das nachfolgende ist: *Destillirtes Zink, Zink-Blei, Zink-Zinn, Zink-Fisen, käufliches Zink, Zink-Kupfer.*

Was die Intensitäten der von ihnen erregten Ströme betrifft, so sind sie sehr veränderlich, und abhängig von denen der Zinksorten, welche man gemeinschaftlich zur Volta'schen Kette verbindet. Verbindet man eine Kupferplatte successiv mit jeder der genannten Zinksorten zur Kette, so findet man, dafs destillirtes Zink, Zink-Blei und

Zink-Zinn die stärksten Ströme geben, nämlich 80° bei meinem Galvanometer; mit käuflichem Zink und mit Zink-Eisen erhielt ich nur 75°, und mit Zink-Kupfer sogar nur etwa 18°.

Mithin steht bei diesen Zinksorten weder die Reihenfolge ihrer elektromotorischen Kraft, noch die Intensität der von ihnen erregten elektrischen Ströme, in Beziehung zur Stärke der chemischen Action, die sichtbar von der Säure auf sie ausgeübt wird; weil diejenigen, welche eine geringere Einwirkung erleiden, positiv sind gegen die, welche stärker angegriffen werden und mit dem negativen Metall kräftigere Ströme erzeugen. Diefs rührt davon her, dafs die Wasserstoffgasentwicklung, welche an der Oberfläche der am meisten angegriffenen Zinksorten statt findet, nicht Folge einer directen chemischen Action ist, sondern kleiner Ströme, welche zwischen den Theilchen des Zinks und denen des fremden Metalles eintreten; der Strom aber, den wir mittelst des Galvanometers wahrnehmen, ist das Resultat der chemischen Action, die direct auf das positive Glied der Kette ausgeübt wird. Diese directe chemische Wirkung ist stärker auf das reine, als auf das mit minder oxydablen Stoffen gemengte Zink; und je weniger oxydirbar die fremden Beimengungen sind, desto weniger positiv wird das Zink. Diese Unterscheidung kann, ich glaube, mehrere scheinbare Anomalien erklären, und zum Beweise dienen, wie schwierig die wahre Intensität der chemischen Action auszumitteln ist, die eine Flüssigkeit auf eine feste Substanz ausübt.

Fassen wir alles zusammen, so, glaube ich, lassen sich aus den Thatsachen in diesem Aufsatz folgende Schlüsse ziehen:

1) Dafs dasjenige Gemenge von Schwefelsäure und Wasser bei seiner Einwirkung auf Zink die gröfste Menge Wasserstoffgas giebt, welches 30 bis 50 Proc. Säure enthält.

2) Das das nämliche Gemenge die Elektricität am besten leitet.

3) Dafs der Unterschied, welchen man zwischen destillirtem und käuflichem Zink in Bezug auf ihre Angreifbarkeit von verdünnter Schwefelsäure bemerkt, wahrscheinlich von den Beimengungen des käuflichen Zinks herrührt, besonders vom Eisen, welches sich immer in einer mehr oder weniger beträchtlichen Menge darin befindet.

4) Dafs der Einflufs dieser beigemengten Stoffe wahrscheinlich Folge ist einer elektrischen Action zwischen ihnen und den Theilchen des leichter oxydirbaren Zinks.

VI. *Andeutungen zur Begründung einer Theorie der Aeolsharfe;*
von Carl Emil Pellisov in München.

Es kommen im Gebiete der Physik tausend so alltägliche Erscheinungen vor, dafs sie der Physiker kaum einiger Aufmerksamkeit werth hält, oder gar mit Stillschweigen übergeht, während diese Erscheinungen noch gar sehr im Dunkeln liegen, und manchen in Verlegenheit setzen könnten, von welchem eine Erklärung derselben gefordert würde. Ich erinnere hier nur an die bekannte Glasthränen, und an die Aeolsharfe, die den Gegenstand unserer Andeutungen ausmachen soll.

Man findet in manchem Lehrbuch der Physik bei Gelegenheit der sogenannten Flageolettöne der Saiten, manchmal auch der Aeolsharfe erwähnt, und bemerkt, dafs ihre Töne auf den Schwingungen aliquoter Saitentheile beruhen; gerade die Hauptsache aber: wie ein allseitig auf die Saite wirkender Luftstrom diese Saite unter den nämlichen Umständen in die verschiedenartigsten aliquoten Theile theilen könne, darüber sucht man vergebens

eine genügende Erklärung, und nur Gilbert in seinem Grundriſs der Experimental-Naturlehre, so wie Muncke im Handbuche der Naturlehre, Heidelberg 1829, p. 275., haben eine Theorie der Aeolsharfe versucht. Beider Theorien aber gründen sich auf die schon von Matthew Young in seinem bekannten musikalischen Werke 1784 gegebene Erklärung, welche in einer deutschen Uebersetzung in Gilbert's Annalen, 10ten Bds. 1stes St. Jahrg. 1802, zu finden ist. Dieſs ist auch der einzige mir bekannte, etwas umständlichere Versuch zur Erklärung der allerdings sehr räthselhaften Aeolstöne; er enträthselt aber die eigenthümliche Natur dieser Flötentöne, wie auch Muncke sehr wohl bemerkt, ebenso wenig als jeder andere. Ja Young's Theorie beruht, wie wir uns darzuthun bemühen werden, auf ganz irrigen Ansichten, und es ist ihr auch in allen ihren Theilen kein anderer Physiker gefolgt als Gilbert.

Eh' wir zu unsern Versuchen schreiten, betrachten wir die Worte Young's, der nach einer kurzen Einleitung sich folgendermaſsen ausdrückt:

«Doch ehe wir dieses Phänomen (die Schwingungen der Saiten in aliquoten Theilen) näher untersuchen, wollen wir die Wirkung eines Luftzugs, der auf eine elastische gespannte Saite stöſst, betrachten. Der Theil des Zuges, der auf die Mitte der Saite stöſst, bringt die ganze Seite aus ihrer geradlinigen Lage. Da aber ein gewöhnlicher Luftstrom nicht lange anhält, so wird der Luftzug in der Regel die Saite nicht in der gekrümmten Lage erhalten können, da sie dann vermöge ihrer Elasticität in Schwingungen geräth. Ist der Luftstrom zu stark, als daſs sie zurückschnellen könnte u. s. f.»

Aus diesen Worten scheint sich mir zu ergeben: daſs Young die Saite durch den Druck des Windes auf dieselbe aus ihrer geradlinigen Lage bringen läſst, und daſs also auch die Gröſse der Curve, in welcher durch den Druck des Windes die Saite sich krümmt, der Kraft

des Windes proportional seyn müsse. Ferner aus den Worten: «Da aber ein Luftstrom selten so lange anhält u. s. f.» ergiebt sich eben so klar, daſs Young auch die Dauer der Krümmung der Dauer der erregenden Kraft für gleich annehme.

Es ist aber klar, daſs ein Luftstrom, bis er als erregende Kraft von seinem höchsten Grade der Spannung auf Null *) herabsinkt, immer einer mit unsern Uhren noch wohl meſsbaren Zeit bedarf, daſs also auch die Zeit, in welcher die Saite von ihrem gröſsten Grade der Ausbeugung wieder in ihre geradlinige Lage zurückkehrt, der Zeit gleich seyn müsse, in welcher der Luftstrom vom höchsten Grade seiner Spannung auf Null herabsinkt.

Wenn ich eine gespannte Saite aber durch irgend einen Körper aus ihrer geradlinigen Lage bringe und dann durch möglichst schnelles Zurückführen dieses Körpers in der Richtung seiner Bahn die Saite wieder in ihre alte Richtung zurückschnellen lasse, so erfolgt, wenn dieſs Zurückschnellen nicht in einem unmeſsbaren kleinen Zeitraume geschieht (in einem Zeitraume, der der Schwingung der Saite gleich ist) durchaus kein Ton; denn die Saite muſs wenigstens mit der ihrer Spannung und Elasticität proportionalen Kraft zurückschnellen, wenn sie in Schwingung gerathen soll. Nach Young's Theorie kann aber die Saite nicht zurückschnellen, sondern sie wird sich in dem Verhältnisse des immer mehr und mehr abnehmenden Windstoſses zurückbewegen, und da die Dauer eines auch plötzlich verschwindenden Luftstoſses immer länger ist als $\frac{1}{15}$ einer Secunde, so wird auf diese Weise nie eine Saite in tönende Schwingungen versetzt werden können. Aber auch die Kraft eines gewöhnlichen, die Saite treffenden Luftstromes wird nie im Stande seyn,

*) Daſs der Nullpunkt hier bloſs relativ angenommen worden sey, nämlich von dem Zeitpunkte an, in welchem der Luftstrom die Saite auf irgend eine bemerkbare Weise zum Tönen bringt, bedarf wohl keiner Erwähnung.

durch ihren unmittelbaren permanenten Druck eine gespannte Saite durch Krümmung zum Tönen zu bringen. Nehmen wir die Geschwindigkeit des Windes =17 Fuſs in einer Secunde, welche Geschwindigkeit, wie ich später zeigen werde, nahe der gröſsten kömmt, die noch auf meine Aeolsharfe mit Vortheil anwendbar ist; ferner die Länge einer Saite =2 Baier'schen Fuſsen und ihre Dicke =0,02 Zoll, so ist der Flächeninhalt des Längendurchschnittes der Saite nahe gleich einem halben Quadratzolle Pariser Maaſs. Wenn wir ferner annehmen, daſs der mit einer Geschwindigkeit von 17,868 Fuſs auf einen Pariser Quadratfuſs stoſsende Wind eine Kraft von einem halben Pfd Cölln. ausübt, so giebt dieses auf einem halben Quadratzoll einen Druck von 10,55 Gran. Da aber noch überdieſs der dem Winde zugekehrte Theil der Saite einen halben Cylinder bildet, so kann der Druck des Windes auf die gekrümmte Fläche, wenn wir die neuesten Versuche des Obersten Mark Beaufoy zum Grunde annehmen, auf die ganze Saite nur eine Gewalt von höchstens 6,6 Gran ausüben. — Ich hing deſshalb, von diesem Ergebniſs ausgehend an meine obige zwei Schuh lange Saite, die in's *g* des hiesigen Orchesters gestimmt war (wozu eine Kraft von 8 Baier'schen Pfunden angewendet werden muſste) Gewichte in laufender Reihe von 10 bis zu 80 Granen an einem sehr feinen Haare auf, und brannte dann dieses Haar mittelst der Spitze einer Löthrohrflamme ab. Die Gewichte fielen auf eine sehr weiche Unterlage; aber nie kam beim jedesmaligen Reiſsen auch nur der leiseste Ton zum Vorschein, welchen der Fuſs einer von der Saite auffliegenden Mücke sehr leicht hervorzubringen im Stande ist. Was ein Gewicht von 80 Granen nicht vermochte, wird der mehr als dreizehn mal geringere Druck des Windes schwerlich hervorzubringen im Stande seyn, auch wenn er, wie es nicht der Fall ist, in einem Augenblicke aufhörte.

»Die Wirkung des Windes fährt Young fort, wenn er

er über Getreidefelder fährt, kann dazu dienen, dieses (seine obige Behauptung) zu rechtfertigen. Ist der Wind so schnell, daſs eh' sich der gebogene Halm in die senkrechte Lage zurückbeugt u. s. f.»

Young vergleicht die gegen die Stärke des Windes fast verschwindende Elasticität des langen oben mit einer Aehre von bedeutendem Durchmesser versehenen Halmes, der noch überdieſs nicht wie eine an beiden Enden befestigte Saite, sondern wie ein an einem Ende freier elastischer Stab schwingt, zu einer Schwingung wenigstens eine Secunde Zeit bedarf, mit der Elasticität einer gespannten Saite, die in der nämlichen Zeit wenigstens 128 Schwingungen vollbringt; — eine Parallele, die in jeder Beziehung höchst unpassend gewählt ist. Passender ist sein Hinweisen auf das vom Winde gekrümmte Takelwerk eines Schiffes, obwohl die Elasticität eines gespannten 200 Fuſs langen Seiles von einem Zoll Durchmesser, das dem Luſsstoſse eine Fläche von fast 17 Quadratfuſs entgegensetzt, und von dem Windstoſse in eine sehr bemerkbare Curve gekrümmt wird, mit der Elasticität einer gespannten tönenden Saite nicht wohl verglichen werden kann.

Um vor allem die Schwingungsknoten derselben auszumitteln, befestigte ich zwischen die 2 Schuh von einander entfernten Stege meiner Aeolsharfe einen in gleiche Theile getheilten eben so langen Maaſsstab, auf welchem den, jedem Aeolstone zugehörigen, aliquoten Theil der Saite ein Vernier maſs, der ein auf ihm senkrecht stehendes schmales Blättchen von Elfenbein trug, welches mit seiner schmalen Kante die Saite jedesmal in jenem aliquoten Theile leise berührte, den das Vernier unten auf dem Maaſsstabe angab. Ich setzte die auf diese Art zubereitete Maschine dem Winde aus und brachte nach Maaſsgabe der erscheinenden Töne das Vernier auf den demselben entsprechenden Theilstrich. Der Ton wurde auf diese Weise nicht gestört, während er nach Verrük-

Digitized by Google

kung des Verniers auch nur um den zehnten Theil einer Linie sogleich verschwand. Dieser Versuch schien mir hinreichend zu beweisen, daſs, wenn auch die Saite vom Winde bewegt, nicht in aliquoten Theilen schwingen sollte, dennoch die leise Berührung derselben an der dem Tone entsprechenden aliquoten Stelle dem Tone nicht hinderlich, oder in manchen Fällen selbst eine solche Theilschwingung der Saite hervorzurufen im Stande sey.

Um mich aber von der Gegenwart der Schwingungsknoten der tönenden Saite zu überzeugen, wenn keine Berührung zu ihrem Entstehen Anlaſs gab, bediente ich mich folgender Vorrichtung.

Ich hatte nämlich die Erfahrung gemacht, daſs ein auch nur die Hälfte der Saite treffender Luftstoſs die nämlichen Erscheinungen hervorbringe, als wenn er auf die ganze Saite zugleich wirkt. Deshalb schützte ich die obere Hälfte des dem Winde ausgesetzten Instrumentes vor seiner Einwirkung, und hing sehr feine Hebel aus leichten Rohrstreifchen an feinen Fäden ungesponnener Seide in der Art auf, daſs sie mit ihrem einen Ende in Ruhe, alle möglichen durch einen Windstoſs entstehenden Schwingungsknoten der bedeckten Hälfte der Saite berührten, und durch ihre Ruhe oder ihre Oscillationen das Erscheinen derselben, oder die gänzliche Abwesenheit der Schwingungsknoten nothwendig anzeigen muſsten. Die Hebel sammt ihren Fäden wurden durch einen Glaskasten sorgfältig vor der Berührung des Windes geschützt, und hierauf die freie Hälfte der Saite dem Winde ausgesetzt. Sobald die Saite zu tönen anfing, entfernten sich die Hebel alle von der Saite und geriethen in Schwingung, schneller oder langsamer, in gröſseren oder kleineren Bögen; nie aber wollte es gelingen, auch nur einen Hebel auf irgend einen Schwingungsknoten in Ruhe zu erhalten, man mochte die berührende Spitze des Hebels auch in die verschiedenartigsten Formen bringen; ausgenommen es wurde die Saite an einem ihrer Schwin-

gungsknoten leise berührt, und dann erschienen, aber auch nur unter besondern Umständen, die ich später erwähnen will, die übrigen dem ersten entsprechenden Schwingungsknoten, welche sich durch Ruhe der dort anliegenden Hebelarme, oder wenigstens durch einen kleinern Schwingungsbogen derselben verriethen. Diese bisherigen, unter den verschiedensten Abänderungen angestellten Versuche, waren keineswegs geeignet, den ziemlich dunklen Gegenstand unserer Untersuchung aufzuhellen, und ich beschlofs daher, da die Young'schen Beobachtungen immer weniger mit den meinigen übereinstimmten, die wunderbaren Töne von ihrem ersten Entstehen an, ohne Rücksicht auf fremde Erfahrungen, zu verfolgen. Vor allem war die Kraft des Windstofses und sein Verhältnifs zum erscheinenden Aeolstone aufzusuchen, wozu ich mich folgender Vorrichtung bediente.

Ich nahm alle Saiten von meiner Aeolsharfe bis auf eine, schon oben beschriebene hinweg, und hing neben ihr eine Parallelogramm von 10 Baier'schen Zoll Länge und 3 Zoll Breite an feinen Seidenfäden in der Art auf, dafs die Fläche des Parallelogramms mit dem Längenschnitte der Saite in einer Ebene lag, auf welcher die Richtung des Windstofses vertical war. Der Leser wird leicht bemerken, dafs diefs pendelartig schwingende Parallelogramm ein Anemometer zu bilden bestimmt war, von der Art, von welcher wir ein ähnliches in Lichtenberg's Magazin für das Neuste der Physik u. s. f. abgebildet finden, nur mit dem Unterschiede, dafs der Gradbogen, welcher die Winkel angab, bis zu welchen das Instrument vom jedesmaligen Luftstofse gehoben wurde, nicht durch das Parallelogramm ging, sondern ihm zur Seite angebracht wurde, um jede lästige Friction oder andere Störungen, so viel als möglich zu vermeiden. Neben diesen war eine gewöhnliche Windfahne, mit einem Lind'schen Anemometer versehen, angebracht, so wie eine verticale Drehwaage, den Winkel zu messen,

Digitized by Google

den die Directionslinie des Windes mit dem Horizont machte. Die Länge der Saite war, wie schon bemerkt, 2 Schuh, ihre Dicke 0,02 Schuh; ihre Spannung das kleine *g* des hiesigen Orchesters.

Sobald sich der Wind erhob und der parallelogrammatische Windflügel einen Bogen von 5 Graden abschnitt, erschien der Grundton der Saite, und zwar so rein und ohne alle mitklingenden Nebentöne, die bei jeder gewöhnlichen Art, die Töne zu erregen, mit dem Grundtone immer zugleich erscheinen, daſs ein ungeübtes Ohr, welches ihn mit dem entsprechenden Tone des Piano-Forte verglich, ihn anfangs um eine ganze Octave tiefer hielt, und sich nicht genug wundern konnte, daſs die Aeolsharfe auch tiefere, als ihre Grundtöne, hervorzubringen vermöchte.

Sobald das Anemometer auf 10 Grade stieg, erschien die Quinte des Grundtones eben so rein und bestimmt ohne mitklingende höhere Octave u. s. f.

Es erscheint hier die erste Anomalie, die sich aus den Theilschwingungen der Saiten nicht mehr erklären läſst. Um die Quinte zum Grundtone hervorzurufen, müssen nach den aliquoten Theilschwingungen der Saite zwei Drittheile ihrer Länge schwingen; wogegen das dritte Drittheil der Saite die höhere Octave der Quinte geben muſs. Die Theorie sowohl als der schärfere Calcul beweisen die Unmöglichkeit des Zugleichseyns zweier Schwingungen der Art an einer und der nämlichen Saite. Das Gleiche findet sich durch die Erfahrung bestätigt. Man versuche nur, und rufe durch Untersetzen eines die Saite am Ende ihres ersten Drittheils leise berührenden Steges einen Schwingungsknoten hervor, und streiche hierauf die Saite transversal, wie gewöhnlich, mit dem Bogen. Setzt man den Bogen zwischen zwei Schwingungsknoten der Saite an, so ertönt sogleich regelmäſsig die nächst höhere Octave der Dominante. Streicht man über einem Schwingungsknoten selbst, so erfolgt gar kein Ton; nie aber

wird es gelingen zwei Drittheile der Saite auf diese Art zum tönen zu bringen, dafs sie die nächste Quinte zum Grundtone gebe. Streicht man so leise als möglich, dafs der Bogen nur wie ein leichter Hauch die Saite berührt, oder bläst so stark auf die Saite, dafs sie zum Tönen kömmt, so erscheint zwar der zwei Drittheilen der Saite entsprechende Ton; allein das dritte Drittheil der Saite bleibt nun ganz in Ruhe, da man es festhalten kann, ohne dafs der Ton dadurch gestört würde. Die Saite aber, welche dem Winde ausgesetzt die Dominante ihres Grundtones giebt, ist an allen Stellen zugleich in Schwingung, und man mag sie berühren wo man immer will, dieser Ton (die Dominante) wird augenblicklich verschwinden, selbst in dem Falle, wenn man, durch Berührung eines Schwingungsknotens der Saite, dieselbe zuerst in entsprechende aliquote Theile getheilt zu haben scheint. Beobachtungen dieser Art wurden unzähligemal wiederholt, und es ist nicht wohl möglich, dafs eine Täuschung dabei statt gehabt haben sollte, so paradox diefs Phänomen auch erscheinen mag.

Sobald das Anemometer 15 Grade zeigte, erschien die Octave der Tonica $\bar{g}$; bei 25 Graden die Octave der Dominante $\bar{\bar{d}}$; bei 30 Graden die 7 der Tonica; bei 35 die Doppel-Octave des Grundtones; bei 40 Graden die Octave der 9. — Der Windflügel mochte übrigens durch die Gewalt des Luftstofses auf irgend eine beliebige Höhe gehoben werden, so erschien während seines Steigens, so lange kein Ton, bis er das Maximum seiner Höhe für den Augenblick erreicht hatte; beim Zurücksinken des Flügels hingegen, das eine viel längere Zeit als seine Erhebung nöthig hatte, erschienen die Töne höherer Ordnung absteigend und dem jedesmaligen Grade genau entsprechend, über welchem der Flügel sich im Augenblicke befand. Dabei ist zu bemerken, dafs im Aufsteigen des Flügels die Terze zum Grundtone niemals, wohl aber die Octave zur Terz im Zurücksinken des Flügels erschien.

Die Reihe der Töne während des Zurücksinkens des Flügels war also folgende: entweder $\overline{\overline{f}}\ \overline{\overline{d}}$; oder $\overline{\overline{f}}\ \overline{\overline{d}}\ \overline{h}\ g$; oder $\overline{\overline{f}}\ \overline{\overline{d}}\ \overline{h}\ \overline{g}\ g$; oder $\overline{\overline{g}}\ \overline{\overline{f}}\ \overline{\overline{d}}\ \overline{h}\ g$; oder $\overline{\overline{a}}\ \overline{\overline{g}}\ \overline{\overline{f}}\ \overline{\overline{d}}\ \overline{h}\ g$.

Aus den Graden, auf welche der Windstofs den Flügel hob, berechnete ich nach der bekannten Kästner'schen Formel, die im 6sten Bande des Gotha'schen Magazins für Physik, 3tes Stück, p. 84., zu finden ist; nämlich $v = \frac{Q}{M \cdot a^2} \cdot \frac{\sin \zeta}{\cos \zeta^2}$; wo bei v die Gewalt des Luftdruckes, $Q = 760$ Gran das Gewicht des Flügels, $M =$ dem Gewichte eines Cubikfufses atmosphärischer Luft $= \frac{7}{80}$ Pfund, was bei der Unvollkommenheit der ganzen, bei diesen Rechnungen anwendbaren Methode hinreichend genau ist, und a^2 den Inhalt der Fläche des Flügels bedeutet. Aus dem Ergebnisse dieser Formel wurde dann die Geschwindigkeit des Windes $c = 2\sqrt{(g \cdot v)}$ gefunden, wobei $g =$ der Höhe des Falles zu 15,625 angenommen wurde, woraus sich dann folgendes Resultat ergab.

Grade der Elevation	Geschwindigkeit des Windes	Aeolstöne	Schwingungszahlen	Aliquote Saitentheile
5°	5,99	g	191,8	1
10	9,24	$\overline{d}$	255,6	$\frac{2}{3}$
15	11,20	$\overline{g}$	383,6	$\frac{1}{2}$
20	13,24	$\overline{h}$	450,0	$\frac{2}{5}$
25	15,28	$\overline{\overline{d}}$	511,2	$\frac{1}{3}$
30	17,48	$\overline{\overline{f}}$	609,8	$\frac{64}{243}$
35	19,78	$\overline{\overline{g}}$	767,2	$\frac{1}{4}$
40	22,44	$\overline{\overline{a}}$	774,8	$\frac{2}{9}$

Die Höhe des jedesmal erscheinenden Tones ist also durchaus so ziemlich der Schnelle des Luftstromes proportional, und der Wind durchläuft fast $\frac{1}{3}$ Zoll, während

die Saite, wenn sie ihre Tonica giebt, eine Schwingung vollendet, und einen solchen Raum etwa würde auch in der nämlichen Zeit ein freifallender Körper zurücklegen.

Noch ist zu bemerken, dafs die oben angeführten Resultate die Frucht zahlreicher Beobachtungen sind; denn es ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft, den jedem Tone entsprechenden Winkel in dem Augenblicke seines Entstehens mit der gehörigen Genauigkeit abzulesen, da nicht blofs die Art des Windes, sondern die absolute Spannung der Luft selbst, wesentlichen Einflufs auf die Bildung der Töne hat. Ist jedoch einmal der Winkel bekannt, unter welchem die Saite ihre Tonica angiebt, so befolgen die Winkel, unter welchem die übrigen Töne erscheinen, immer ihr ursprüngliches, oben bemerktes Verhältnifs. Es ist schon bemerkt worden, dafs zur Hervorbringung der Aeolstöne der Luftstrom nicht unumgänglich nothwendig die Breite der Seitenlänge haben müsse, und ich will defshalb hier noch erinnern, dafs man die Breite des Luftstromes selbst bis auf ein Viertel der Saitenlänge beschränken könne; dafs es völlig einerlei sey, auf welchen Saitentheil dieser Luftstrom treffe, und dafs die Winkel, unter welchen bei so beschränktem Luftstrome die Töne erscheinen, sich umgekehrt wie die Breiten des Luftstroms verhalten. Hat man sich übrigens eine gewisse Fertigkeit in Beobachtung des Flügels errungen, so kann man aus dem Stande desselben jeden Ton, der eben diesem Stande entspricht, genau voraus bestimmen, oder auch die Saite mittelst eines Kartenblattes oder dergleichen in die dem Winkel entsprechenden aliquoten Theile theilen. Der Ton wird unter diesen Umständen sogleich erscheinen, aber auch sogleich wieder aufhören, sobald der Windflügel seinen Stand verändert, und nur dann wieder erscheinen, wenn der Flügel den diesem Tone zugehörigen Winkel bildet. Bei allen diesen durch den Stofs der Luft erregten Aeolstönen war durchaus keine durch Instrumente mefsbare Transversal-

Schwingung zu bemerken, obgleich der Ton gar oft so intensiv war, daſs er durch zwei wohl verschlossene Zimmer sehr deutlich zu hören war. Ich brachte ferner die Saite zwischen zwei Micrometerschrauben, deren Spitzen nur mehr um $\frac{1}{1000}$ Theil eines Zolles entfernt waren, und setzte sie so dem Winde aus; allein die Töne erschienen ungestört und verschwanden erst bei der unmittelbaren Berührung der Saite durch die Schraubenspitzen. Aus allem bisher erwähnten läſst sich klar einsehen, daſs alle diese Erscheinungen aus dem bisher beobachteten Verhalten tönender Saiten sich nicht genügend erklären lassen; bei näherer Beobachtung jedoch werden wir bemerken, daſs die Aeolstöne am meisten mit den Schwingungen tönender Luftsäulen Aehnlichkeit haben, und daſs eine Saite, welche einen Aeolston von sich giebt, in gewissen Fällen das sey, was wir eine überblasene Orgelpfeife nennen, wie wir es in folgender Untersuchung darzuthun bemüht seyn werden. Kein Körper, den wir als ungetheiltes Ganze betrachten, wird, auch noch so schnell bewegt, in's Tönen gerathen, und der Ton, den ein schwingender Körper hervorbringt, ist nur die Summe gleichzeitiger Schwingungen unendlich kleiner Theile des Körpers, welche mit den Schwingungen der Saite, als ein Ganzes betrachtet, in keinem nothwendigen Zusammenhange stehen, und es giebt ursprünglich nur eine Schwingungsart; denn alle die sogenannten bis jetzt bekannten transversalen, longitudinalen und rotirenden Schwingungen beruhen nur auf der verschiedenartigen Modification, unter welchen die eine Grundkraft eines elastischen Körpers afficirt wird.

Es giebt nur eine Art, einen tonfähigen Körper zum Tönen zu bringen, nämlich, wenn man irgend einem beliebigen Theile des Körpers, oder dem ganzen Körper zugleich, so lange schnell auf einander folgende Stöſse in der Art mittheilt, daſs nur allein alle Molecule desselben in gleichzeitige Bewegung gerathen. Die gleichzeitige

Bewegung aller dieser unmeſsbar kleinen Theile steht aber mit der schnellen Folge der erregenden Stöſse immer in geradem Verhältnisse, und alle tonfähigen Körper sind bei einer stets sich gleichbleibenden Länge, Spannung, Ausdehnung und Elasticität fähig, alle natürlichen Töne hervorzubringen: denn der höhere oder tiefere Ton richtet sich einzig und allein nach der schnellern oder langsamern Folge, oder der gröſsern oder geringern Gewalt der Stöſse.

Bei Blasinstrumenten verrichtet das Geschäft des Stoſsens die aus einer schmalen Ritze auf das Labium des Instrumentes stoſsende Luftschicht. Die durch die Reaction des unelastischen Labiums in Pulsation versetzte Luftschicht wirkt auf den dem Labium am nächsten liegenden Querdurchschnitt der Luftsäule, wodurch die ganze Säule wie eine Saite in Bewegung geräth. Wird jedoch das Labium so verfertigt, daſs es verschiedenartig gespannt werden kann, so erfolgt auch der Ton bei unveränderter Schnelligkeit des Windes ebenfalls im Verhältnisse der Spannung des Labiums, welche wieder, so wie der auf diese Art hervorgebrachte Ton, ganz der Schnelligkeit der Pulsation proportional ist, in welche die Luftschicht durch die verschiedene Reaction des verschiedenartig gespannten Labiums versetzt wird. Daher giebt es bei Blasinstrumenten, wo bei der gewöhnlichen Art, sie zu behandeln, alle Schwingungsbedingungen noch in ihrer am wenigsten verunstalteten primitiven Form vorherrschen, kein eigentliches durch die gröſsere oder geringere Gewalt des erregenden Körpers hervorgebrachtes Schwellen oder Nachlassen des Tones, kein Forte und Piano; denn der verstärkte Wind bringt bei allen Blasinstrumenten ohne Ausnahme sogleich eine Erhöhung des Tones oder sogar unsere Aeolstöne hervor; ja bei cubischen Pfeifen, wo der Stoſs die ganze Länge der Luftsäule trifft, lassen sich sogar durch gehöriges, genau gemessenes Verstärken des Windes, alle Töne innerhalb

einer Octave hervorbringen. Auf dieser Maxime beruht die Kunst des Flötenspielers, einen Ton schwellen oder auch abnehmen zu lassen. Da nämlich ein verstärkter Luftstrom den Ton augenblicklich erhöhen würde, so mufs man durch das verminderte Volumen des Luftstromes, den man in's Instrument stöfst, den Ton gerade um so viel herabzuziehen suchen, um wie viel ihn die verstärkte Kraft des Luftstromes erhöht haben würde, und diefs ist einzig und allein das Geschäft der Lippen.

Bei Saiten hingegen verrichtet diefs Geschäft *) die Transversal-Schwingung der Saite selbst, welche Transversal-Schwingung von ihrer Spannung, Elasticität und Dicke abhängt, und darum giebt eine Saite, die sich selbst zum Tönen bringt, natürlich nur immer einen Ton von sich, sie mag von schnellen oder langsamen Stöfsen afficirt werden, weil die Anzahl der Stöfse, welche das wechselseitige Zusammendrücken oder Ausdehnen der *kleinsten Theile* der Saite in sich selbst hervorbringen, immer von ihrer Transversal-Schwingung abhängt, und sich nie ändern kann, so lange die Schwingungszahl der Saite dieselbe ist. Soll sich darum die Saite selbst in eine Schwingung versetzen, welche einen höhern Ton bedingt, so mufs ich sie dazu durchaus durch leises Berühren am Endpunkte einer ihrer aliquoten Theile zwingen. Der Violinbogen hat bei unsern gewöhnlichen Instrumenten darum nichts zu thun, als die Saite aus ihrer geraden Lage zu reifsen. Ist auf diese Art das Gleichgewicht zwischen den spannenden Kräften und der Elasticität der Saite aufgehoben, so erregt die Saite durch das lebhafte Zusammenschnellen ihrer Moleculartheilchen den der Schnelligkeit dieses Zusammenstofsens entsprechenden Ton, und die Bestimmung des Violinbogens ist darum nur, die ganze Saite jederzeit, wenn sie ruhen will, wieder aus ihrer geradlinigen Lage zu reifsen, und sie in Schwingung

*) Ihre kleinsten Theile nämlich durch Stöfse in Bewegung zu setzen.

zu erhalten, so lange der Ton dauern soll. Der Bogen verhält sich also in diesem Falle nur *passiv* in Betreff der Tonhöhe; *activ* hingegen, wenn er als die Höhe des Tones bedingend in Wirkung kömmt. Und diefs ist der Fall, wenn die Saite in der Art zum Tönen gebracht wird, dafs ihr Ton ganz *unabhängig von ihren Transversal-Schwingungen* erscheint.

Man bewirkt diefs am besten, wenn man sich übt, den Bogen so leise über die Saite zu führen, dafs er ihr wohl Stöfse mittheilt, ohne sie ihrer ganzen Länge nach in Schwingung zu versetzen. Diefs gelingt vorzüglich, wenn der Ungeübte den Bogen dicht am Stege einer etwa zwei Schuh langen, ein Drittheil Linie dicken in's *g* gestimmten Saite aufsetzt, und so leicht als möglich und in einem immer gleichen Zuge zu streichen anfängt. Der erscheinende Ton richtet sich dann ganz nach der Stärke oder Schnelligkeit des Striches, und man kann alle Töne, welche eine Saite mittelst des Windes giebt, und noch die meisten dazwischen und höher liegenden Töne auf diese Art sehr leicht erhalten. Wenn man den Bogen beim Frosche aufsetzt, und so im raschen Zuge bis an seine Spitze über die Saite führt, so wirkt der Bogen als ein immer kürzer werdender Hebel der ersten Art, und nach Mafsgabe seines immer schwächer werdenden Druckes (der indefs in seinem höchsten Grade sehr leicht seyn, und mit der Hand regulirt werden mufs) erscheinen alle harmonischen Töne von ihrer gröfsten Höhe, bis zur möglichsten Tiefe, und man hat sogar alle möglichen Töne so sehr im Bogen, dafs man bei hinlänglicher Fertigkeit auf einer stets gleich langen Saite bei unveränderter Spannung sogar nicht unangenehme Melodien spielen kann. — Die Schwingungen jener Molecule, welche der Bogen unmittelbar berührt, laufen dabei in dem nämlichen Zeitraume, in welchem die Saite eine Schwingung vollbringen würde, an's entgegengesetzte Ende der Saite, und werden dort reflectirt, so dafs es scheint,

als entstünde der Ton an dem, dem gestrichen entgegengesetzten Ende der Saite.

Ich muſs hier noch einmal bemerken, daſs bei allen diesen Versuchen der Bogen nur wie ein leiser Hauch über die Saite geführt werden darf, und sobald der Grundton der Saite allein oder mit einem der Aeolstöne zugleich gehört wird, war der Druck des Bogens schon zu stark. Hat man aber die Führung des Bogens einmal in seiner Gewalt, so wird man staunen, welch' eine reizende Folge von Tönen auf einer einzigen Saite hervorgebracht werden kann. Die Töne sind auf diese Art denen der Aeolsharfe so täuschend ähnlich, daſs sie durch das Gehör nicht von einander unterschieden werden können.

Läſst man mit dem Aeolstone den Grundton der Saite zugleich ertönen, so gelingt es oft eine Folge von Accorden hervorzubringen, die, wenn sie mit den einfachen Flötentönen in Verbindung gebracht werden, einen so eigenthümlichen Effect hervorbringen, daſs man bald eine leise Flötenmelodie, bald ferneres Glockengeläute, bald Harmonien einer entfernten Orgel zu hören glaubt.

Welch' bedeutenden Einfluſs die Art des Striches auf Saiteninstrumenten habe, kann man daraus ersehen, wenn man statt der Pferdehaare eine gewöhnliche Violinsaite in den Bogen spannt, diese gleich den Pferdehaaren mit Kolophonium bestreicht, und sich derselben statt des gewöhnlichen Streichinstrumentes bedient. Der Ton, der auf diese Art der tongebenden Saite entlockt wird, richtet sich bei gehöriger Vorsicht nach dem Grade der Spannung der in den Bogen gespannten Saite, und Young hat die auf diese Art erregten und von dem Grundton der Saite oft sehr bedeutend abweichenden Töne schon bemerkt (siehe Gilbert's Ann. der Physik 22ster Band, p. 373.); allein er schrieb diese Töne den Schwingungen des Saitentheiles des Bogens zu, welches

sich zwischen dem einen Ende desselben und der gestrichenen Saite befand u. s. f.

Vergleichen wir all' diese Erfahrungen mit einander, so geht daraus hervor, dafs der Ton, den eine Saite giebt oder geben kann, von ihren Transversal-Schwingungen überhaupt ganz unabhängig sey; dafs ein und die nämliche Saite nach Maafsgabe des erregenden Körpers aller Töne des Tonsystemes fähig sey, sobald der hervorzubringende Ton von der Transversal-Schwingung der Saite nicht gestört wird, und dafs eben die Transversal-Schwingung der Saite das Erscheinen jedes andern höhern von ihrer Transversal-Schwingung unabhängigen Tones darum verhüte, weil sie der Saite eine von ihrer Schwingungszahl bedingte stets gleichförmige Anzahl von Stöfsen mittheilt, die so lange Norm für den Ton bleiben, als sie von der äufsern erregenden Kraft nicht überwältigt werden; diefs lehrt ein Versuch mit obiger in den Bogen gezogenen und hinlänglich straff gespannten Saite, welche, wenn sie einmal einen Grad der Spannung erreicht hat, dafs ihre Schwingungen ein Multiplum der Schwingungszahl der tongebenden Saite sind, auch eine wirklich in Transversal-Schwingungen versetzte Saite sogleich in ein ihrer Schwingung entsprechendes Verhältnifs umstimmt. Darum verschwindet auch ein von den Transversal Schwingungen der Saite unabhängiger Aeolston, sobald die erregende Ursache aufhört, wie diefs bei Blasinstrumenten der Fall ist, und die Fortdauer des Tones einer transversal-schwingenden Saite beruht nur auf der Fortdauer der erregenden Ursache, nämlich der Total-Schwingungen selbst, und verschwindet mit diesen.

Die Bewegung der tönenden Körper beruht blofs auf einem wechselweisen Zusammenpressen und wieder Ausdehnen der Molecule nach der Längenaxe der Saite, und die comprimirten Theile der Saite kehren wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück, sobald der Druck nachgelassen hat.

Schon die Alten waren auf die Unabhängigkeit des Tones von den Schwingungen der Saite aufmerksam geworden, nur waren sie mit ihren Begriffen aus Mangel hinreichender Beobachtungen nicht in's Reine gekommen. So erklärt z. B., wenn wir die frühern Werke eines Mersennius u. s. f. übergehen, Musschenbroek in seiner *Introductio ad philosophiam naturalem Tom II. pag.* 906. unter andern: *Quando autem ita oscillatur, partes, quae inchorda recta, partibus impositae erant, jam in inflexa, longiori aliquantum ab invicem recedent; sed quoque compinguntur, decrescente chordae crassitie; redeunte jam chorda in priorem brevitatem, compressae simul laxantur partes, increscitque crassities, adeo ut partim ad se accedant in abbreviatione, partim recedant in incremento crassitiei: ab hoc duplici motuum genere non editur a corporibus sonus. Verum si chorda a corpore quodam duro percutiatur in intermedio loco, ut partes alio adhuc tremulo motu in superficie agitentur, a quibus superficies exasperatur, nonnullis partibus subsidentibus, aliis exsultantibus, sonus fit, qui durante hoc tremore perstat.* Ihm entgegnet Gabler in seiner Abhandlung: «*Der Instrumentalton*» sehr wahr, dafs eine mit dem Finger angezogene und losgelassene Saite dennoch blofs durch diese ihre Schwingung in's Tönen gerathe, dafs also die Schwingungen der Saite mit den Bebungen ihrer kleinsten Theile in wechselseitiger Beziehung stehen müfsten; aber auch er, so wie alle nachfolgenden Physiker, vermochten sich kein Tönen der Saite ohne eine Schwingung derselben in Ganzen oder in Theilen zu denken, da doch die Urform aller Schwingungen, nämlich die longitudinalen, der Sache so nahe führten.

Musschenbroek macht in Betreff dieser Schwingungen nicht weit von obiger Stelle, nämlich §. 2194., schon folgende merkwürdige Bemerkung: *Prout nervus supra Violam tensus a plectro varia directione, vel nor-*

mali, vel obliqua percutitur, alius auditur tonus, qui non ab oscillationibus pendere videtur diversis, quam quidem ab alio tremore partibus inducto: nisi forte et oscillationes et tremores tum differant.

Vergleicht man die Elasticität oder Rigidität der Saiten und elastischen Stäbe mit einander, und sieht die der durch eigene Steifheit elastischen Körper als positiv an, so können wir füglich die Elasticität der durch Spannung elastischen Körper negativ nennen, und der Ausdruck $N=E$ kann auf alle möglichen Fälle, durch welche ein Ton hervorgebracht wird, angewandt werden. Wenn wir eine Saite bei gleicher Spannung um ihre Hälfte verkürzen, so werden sich die Molecule der Hälfte dieser Saite, wenn sie zu schwingen anfangen soll, um einen nochmal so grofsen Raum von einander entfernen müssen, als diefs früher bei der noch einmal so langen Saite geschah, und darum wird auch die Zahl der Schwingungen noch einmal so grofs ausfallen als vorher.

Wird ein durch eigene Steifheit elastischer Stab um die Hälfte verkürzt, so wird zur Bewegung der Hälfte eine doppelt so grofse Kraft erforderlich seyn, da nicht nur allein die kleinsten Theilchen des Stabes auf der einen Saite sich auf eine nochmal so grofse Entfernung bewegen müssen, sondern da zugleich auf der andern concaven Saite des schwingenden Stabes diese kleinsten Theilchen noch einmal so stark zusammengeprefst werden. Beide Bewegungen durch Ausdehnung und Zusammendrückung, durch Repulsion und Attraction der Materie bedingt, fallen zusammen, und verdoppeln einander. Bei schwingenden Saiten wirkt auf ihre Schwingung nur eine Kraft, nämlich die Attraction, da keine Zusammendrückung statt findet, welche durch ihre Dauer der Attraction das Gleichgewicht halten könnte.

Ein noch einmal so dicker Stab giebt darum einen doppelt so hohen, eine noch einmal so dicke Saite von einem immer gleichen Gewichte gespannt, giebt einen

noch einmal so tiefen Ton. Ebenso steht der Ton einer gespannten Saite mit dem eines elastischen Stabes von gleicher Länge in einem geraden Verhältnisse, und der Stab muſs die Saite um so viel an Dicke übertreffen, als seine Elasticität die der gespannten Saite übertrifft, und die erscheinenden Töne stehen dann im umgekehrten Verhältnisse zu der Elasticität der beiden Körper. Alle bis jetzt bekannten Schwingungen beruhen immer auf einem und dem nämlichen Grunde, und es ist sehr leicht möglich einen algebraischen Ausdruck für alle möglichen Schwingungen zu finden, wie ich an einem andern Orte darzuthun gesonnen bin.

Wenn wir die Saite unserer Aeolsharfe in dem Augenblicke denken, in welchem ein Windstoſs sie trifft, und uns noch überdieſs die in ihrer ganzen Länge zugleich gestoſsene Saite als ein Conflict sphärischer Körper vorstellen, so wird erstens der Stoſs nicht nöthig haben von einem Punkte der Saite aus ihre ganze Länge, so lange vorwärts und rückwärts zu durchlaufen, bis immer ein gleich groſser sogenannter Wellenberg einem gleich groſsen Wellenthale begegnet, sondern es wird eine sogenannte stehende Schwingung im Augenblicke des Stoſses erscheinen. Ueberhaupt verhalten sich der Windstoſs und die Saite zu einander wie ein bewegter elastischer Körper zu einem unbeweglichen elastischen Hindernisse. Nach dem Stoſse würden die anstoſsenden Lufttheilchen nahe mit der Geschwindigkeit zurückgehen, mit welcher sie die Saite trafen; aber sie werden von den nachfolgenden Luftstöſsen verdrängt und gezwungen zu beiden Seiten der Saite auszuweichen, während im zweiten Zeittheilchen ein neuer Antheil Luft die Saite stöſst, und die nämliche Wirkung wieder hervorbringen muſs. Auf solche Weise übt der continuirliche Luftstrom eine Reihe von Stöſsen auf die Saite aus, welche dadurch, wie durch den leisen Bogenstrich in ihren Moleculartheilchen in Longitudinal-Schwingungen versetzt und zum Tönen gebracht wird; auf

auf keine Art dürfte es aber denkbar seyn, durch einen dauernden Luftstrom eine gespannte Saite in irgend eine dem Drucke entsprechende Krümmung zu versetzen, und sie darin auch nur einen Augenblick zu erhalten.

Versetzt man die Saite also in Transversal-Schwingungen, so werden durch diese die eigentlich tongebenden longitudinalen Schwingungen hervorgerufen, und die Saite verstummt erst dann, wenn diese erregende Transversal-Schwingungen aufgehört haben zu wirken. Dafs aber der Ton einer schwingenden Saite nicht durch ihr schnelles Durchschneiden der Luft absolut entstehe, beweist schon der Umstand, dafs, wenn man eine gespannte Saite in einem beliebig weiten Bogen auszieht, und dann auf irgend ein Hindernifs ihrer Bewegung aufschnellen läfst, noch ehe sie ihre geradlinigte Lage erreicht hat, durchaus kein Ton oder etwas ähnliches zum Vorschein kömmt. Befindet sich hingegen das Hindernifs auch nur um ein Geringes jenseits der Längenaxe der Saite, versteht sich in der Bahn derselben, dafs sie also in dem Indifferenz-Punkte ungehindert angekommen ist, in welchem sie ruhen würde, wenn sie nicht durch die beschleunigte Bewegung in der ersten Hälfte ihrer Bahn eine neue Geschwindigkeit erhalten hätte, welche sie, wie bekannt, nöthigt, gleich einem Pendel, ihre Bewegung in gleichem Maafse auf der andern Seite ihres Ruhepunkts fortzusetzen; so erfolgt jederzeit sogleich der der Saitenlänge und Spannung entsprechende Ton, der also durchaus nur durch das Oscilliren der sich zusammenziehenden Saitentheilchen, wie schon bemerkt worden ist, entstehen kann. Diese Bewegung wiederholt sich bei einer schwingenden Saite so oft, als sie durch ihren Meridian geht, worauf sich also die Dauer ihres Tones gründet.

Wir haben oben das Entstehen der Töne durch die Oscillationen erklärt, in welche die Saite nach ihrer Längenaxe durch das plötzliche in sich selbst Zusammenziehen der in einem Bogen ausgedehnten schwingenden Saite

Digitized by Google

geräth. Wir wollen hier, um allen Mifsverständnissen vorzubeugen, nur noch hinzusetzen, dafs, so wie die Saite transversalschwingend eine einfach beschleunigte Bewegung erhält, eben so auch die Saitentheilchen bei ihrem longitudinalen Zusammenschnellen sich mit beschleunigter Bewegung so lange einander nähern, bis die Spannung der Saite ihnen das Gleichgewicht hält. Der Moment aber, in welchem beide Kräfte einander ausgleichen, bildet eine Gröfse, welche die der ursprünglichen Spannung nothwendig um etwas übertreffen mufs. Sobald also die durch die beschleunigte Bewegung erzeugte Geschwindigkeit wieder $=0$ geworden ist, kehrt auch die Saite wieder zu ihrem alten Grade der Spannung zurück, wodurch ein wechselseitiges Ausdehnen und Zusammenziehen der kleinsten Theilchen der Saite, und also unsere bekannte Längenschwingung entsteht. Auf diese Art geräth eine gespannte Saite in's Tönen, wenn sie plötzlich zu einem geringern Grade der Spannung nachgelassen wird, oder wenn man den kürzern Saitentheil zwischem dem Stege und dem Sattel niederdrückt und dann plötzlich losschnellen läfst, wodurch der längere Saitentheil auf gleiche Art zum Tönen gebracht wird, was auch jeder Stofs des Instruments auf eine harte Unterlage bewirkt, der mit der Längenaxe der Saite parallel läuft. Zum Schlusse will ich nur noch bemerken, dafs man sich vielleicht von der eigentlichen Schwingung der Saite sehr einfach überzeugen könnte, wenn man einen Faden von beliebigem Durchmesser mit einer einfachen Schlinge um die Saite knüpft, und die beiden Enden des Fadens, etwa eine Linie breit von der Saite abschneidet. Die Schlinge darf jedoch nur so lose gezogen werden, dafs sie sich ungehindert an der Saite auf und ab bewegen kann. Dreht man hierauf die beiden hervorstehenden Endchen des Fadens so, dafs sie einander gegenüber stehen, sich jedoch unter einem nicht zu spitzigen Winkel gegen die Saite neigen, und versetzt die Saite auf eine beliebige Art in

Schwingung, so wird die Schlinge nach der Richtung der Fadenendchen in einer raschen drehenden Bewegung aufwärts oder abwärts laufen u. s. f. Ich glaube somit genug gesagt zu haben, dafs Andere im Stande sind den interessanten Gegenstand durch weitere Versuche näher zu beleuchten oder zu berichtigen. Gegenwärtig habe ich diesen Gegenstand, so wie andere sich darauf beziehende akustische Erfahrungen, einem möglichst scharfen Calcul unterworfen, dessen Ergebnisse ich nach seiner Vollendung und Berichtigung später bekannt zu machen gesonnen bin.

VII. *Ueber das Gesetz der partiellen Polarisation des Lichts durch Reflexion;* *von D. Brewster.*

(*Philosoph. Transactions, f.* 1830, *Pt.* 1. *p.* 69.)

Im Jahre 1815 theilte ich der K. Gesellschaft über die Polarisation des Lichts durch successive Reflexionen eine Reihe von Versuchen mit, welche den Keim zu denen enthält, deren Resultate ich gegenwärtig zu erläutern beabsichtige.

Aus diesen Versuchen ging hervor, dafs ein gegebener Lichtbündel unter jedem Einfallswinkel vollständig polarisirt werden kann, sobald er nur eine hinlängliche Zahl von Reflexionen erleidet, gleichviel ob die Winkel sämmtlich gröfser oder sämmtlich kleiner, oder auch zum Theil gröfser und zum Theil kleiner als der Winkel des Polarisationsmaximums sind. Es war kaum möglich, sich der Folgerung zu enthalten, dafs das Licht, welches bei der ersten Reflexion nicht polarisirt worden ist, bei jeder Einwirkung der reflectirenden Kräfte eine physische Veränderung erlitten habe, durch welche es dem Zustande

R 2

der vollständigen Polarisation immer näher und näher gebracht werde. Diese Meinung, welche ich immer für beweisbar gehalten habe, ist mehreren Physikern unter einem anderen Lichte erschienen. Geleitet vermuthlich durch ein experimentelles Resultat, das ihr scheinbar, aber nicht wirklich widerspricht, sind die HH. Young, Biot, Arago und Fresnel auf der ursprünglichen Meinung von Malus beharrt, daſs die reflectirten und refrangirten Lichtbündel theils aus gänzlich polarisirtem und theils aus natürlichem Lichte bestehen; und dieser Meinung ist auch neuerlich Hr. Herschel beigetreten.

Unter diesen Umständen bin ich oft mit erneutem Eifer zu der Untersuchung zurückgekehrt; allein obgleich die häufige Wiederholung meiner Versuche mich immer mehr und mehr von der Wahrheit meiner Schlüsse überzeugt hat, so bin ich doch erst seit Kurzem im Stande gewesen, den Gegenstand in ein genügendes Licht zu setzen, und ihn mit allgemeinen Gesetzen zu verknüpfen, welche diesem Hauptzweig der Polarisationslehre eine mathematische Form geben.

Angenommen ein Bündel natürlichen Lichtes sey durch die Wirkung eines doppelt brechenden Krystalls in zwei rechtwinklich gegen einander polarisirte Bündel getheilt, und diese gingen in umgekehrter Richtung durch den Krystall zurück, so ist klar, daſs das ausfahrende Licht im natürlichen Zustande seyn wird. Untersuchen wir den so wieder zusammengesetzten Lichtbündel oder einen anderen, der aus zwei rechtwinklich polarisirten und einander deckenden Bündeln besteht, so finden wir, daſs sie sich bei jeder Analyse genau wie gewöhnliches Licht verhalten; wir sind demnach berechtigt, solch einen Bündel als den Repräsentanten von natürlichem Lichte anzusehen, und das, was für den einen erwiesen werden kann, auch als wahr für den andern anzunehmen.

Um diesen Satz auf die Zerlegung der durch Reflexion erzeugten Erscheinungen anzuwenden, brachte ich

die Polarisationsebenen des zusammengesetzten Lichtbündels in die Reflexionsebene; allein obgleich diefs zu einigen interessanten Schlüssen führte, entwickelte es doch kein allgemeines Gesetz. Ich kam hienach auf den Gedanken, die Reflexionsebene den rechten Winkel zwischen den beiden Polarisationsebenen halbiren zu lassen; und hiebei entdeckte ich bei verschiedenen Einfallswinkeln eine Reihe symmetrischer Erscheinungen, welche ein neues Licht auf den ganzen Gegenstand warfen.

Um diese Resultate zu erläutern, mögen *AB* Fig. 9. Taf. I. zwei durch doppelte Brechung von einander getrennte und rechtwinklich gegen einander polarisirte Lichtbündel vorstellen; *ab* und *cd* seyen die Richtungen ihrer Polarisationsebenen, die den rechten Winkel *aec* bilden; *MN* sey die Reflexionsebene auf der Oberfläche von Tafelglas, welche den Winkel *aec* halbirt, so dafs die Ebenen *ab* und *cd* die Winkel $+45^\circ$ und -45 mit der Ebene *MN* bilden. Endlich mag ein Kalkspath-Rhomboëder seinen Hauptschnitt in der Reflexionsebene liegen haben.

Bei einer Incidenz von 90°, gerechnet von dem Perpendikel, erleiden die reflectirten Bilder von *A* und *B* keine Veränderung, der Winkel *aec* ist noch ein rechter, und die vier Lichtbündel, welche vom Kalkspath gebildet werden, sind alle von gleicher Intensität. So wie man indefs den Einfallswinkel verringert, wird auch der Winkel *aec* kleiner, und das gewöhnliche und ungewöhnliche Bild von *A* und *B* werden an Intensität verschieden. Bei einer Incidenz von 80° ist der Winkel *aec* statt 90° nur 66°; bei 70° beträgt er nur 40°, und bei 56°45′, dem Winkel des Polarisationsmaximum, ist er Null, d. h. die Polarisationsebenen *ab* und *cd* sind nun parallel. Unterhalb dieses Winkels, bei 50° z. B., neigen die Axen wiederum gegen einander und bilden einen Winkel von 22°; bei 40° bilden sie den Winkel von 50°, und endlich bei 0°, oder bei senkrechter Incidenz, sind

sie wieder auf ihre ursprüngliche Inclination von 90° zurückgebracht. Stellt *MN* den Quadranten der Incidenz vor, von 90° bei *M* bis 0° bei *N*, so zeigen die Curven 90°,0° die allmähligen Veränderungen in der Lage der Polarisationsebenen, welche Tangenten der Curve sind für die Incidenz, die irgend einem Punkte dieser Curve entspricht.

Wendet man statt des Glases eine Diamantfläche an, so ist die Neigung der Polarisationsebenen *ab*, *cd* auf 46° reducirt bei der Incidenz von 80°; auf 8° bei der Incidenz 70°; und bei 67°43′ werden die Axen parallel.

So verhält es sich mit der Wirkung der reflectirenden Kräfte auf *A* und *B* einzeln genommen; betrachten wir sie nun als übereinanderliegend und natürliches Licht bildend. Bei 90° und bei 0° Incidenz bewirken die reflectirenden Kräfte keine Aenderung in der Neigung der Polarisationsebenen; allein bei 56°45′ beim Glase, oder bei 67°43′ beim Diamant werden die Axen aller Partikel in Parallelismus mit der Reflexionsebene gebracht; und wenn man also das Bild, welches sie geben, durch ein Kalkspath-Rhomboëder betrachtet, werden sie alle in das gewöhnliche Bild übergehen, zum Beweise, daſs sie sämmtlich nach der Reflexionsebene polarisirt sind.

Alles dieſs stimmt mit unseren bisherigen Kenntnissen völlig überein; allein wir sehen nun, daſs die totale Polarisation des reflectirten Bündels bei einem Winkel, dessen Tangente der Refractionsindex ist, durch eine Drehung der Polarisationsebenen um 45°, der einen von der Rechten zur Linken, der andern von der Linken zur Rechten, bewirkt wird. Sehen wir nun, was bei jenen Winkeln statt findet, bei denen der Bündel nur partiell polarisirt ist. Bei 80° z. B. beträgt der Winkel zwischen den Flächen *ab*, *cd*, 66°, d. h. jede der Polarisationsebenen ist aus der Neigung von 45° in die von 33° gegen die Reflexionsebene gedreht. Das Licht hat daher eine physische Veränderung sehr ausgezeichneter Art erlitten, in-

dem es jetzt weder natürliches noch polarisirtes Licht ist. Es ist nicht natürliches Licht, weil seine Polarisationsebenen nicht rechtwinklich gegen einander sind, und eben so wenig ist es polarisirtes Licht, weil diese Ebenen nicht parallel sind. Es ist vielmehr Licht, dessen physischer Charakter darin besteht, daſs die eine Hälfte desselben gegen die andere unter einem Winkel von 66° polarisirt ist. Es fragt sich nun, wie ein so charakterisirter Lichtbündel die Eigenschaften eines polarisirten Bündels zeigen kann, d. h. eines solchen, dessen Licht zum Theil nach der Reflexionsebene polarisirt ist, während der Rest den Zustand des natürlichen Lichts behalten hat. Dieſs läſst sich einsehen, wenn man das zerlegende Rhomboëder mit seinem Hauptschnitt wiederum in die Reflexionsebene bringt, und durch dasselbe die Bilder *A* und *B* bei einer Incidenz von 80° betrachtet. Da die Axe von *A* um 33° gegen *MN* oder den Hauptschnitt des Rhomboëders neigt, so wird das gewöhnliche Bild von ihm viel heller als das ungewöhnliche, und die Intensität der beiden Bilder steht im Verhältniſs von $\cos^2 \varphi$ zu $\sin^2 \varphi$, wo φ der Neigungswinkel, also für den gegenwärtigen Fall 33° ist. Auf gleiche Weise wird das gewöhnliche Bild von *B* in demselben Verhältnisse heller als das ungewöhnliche Bild desselben, d. h. betrachtet man *A* und *B* als übereinanderliegend, so wird das ungewöhnliche Bild des bei 80° reflectirten Lichtbündels in dem Verhältniſs $\sin^2 33 : \cos^2 33$ schwächer als das gewöhnliche Bild. Allein diese Ungleichheit in der Intensität der beiden Lichtbündel ist genau die, welche ein zusammengesetzter Bündel, der theils nach der Reflexionsebene polarisirt wäre, theils aus gewöhnlichem Lichte bestände, hervorbringen würde. Wenn also Malus und seine Nachfolger den unter 80° reflectirten Lichtbündel analysirten, so konnten sie nicht anders als schlieſsen, daſs er theils aus natürlichem, theils aus einem nach der Reflexionsebene polarisirtem Lichte bestände. Die Wirkung succes-

siver Reflexionen lieferte mir jedoch ein genaueres Zerlegungsmittel, in so fern sie mir bewies, daſs die Portion, welche für natürliches Licht gehalten wurde, wirklich eine physische Veränderung erlitten hatte, durch welche sie sich dem Zustande des polarisirten Lichtes näherte; wir sehen jetzt, daſs die Portion, welche man polarisirtes Licht nannte, nur scheinbar polarisirt genannt werden kann, denn, obgleich sie wie polarisirtes Licht aus dem ungewöhnlichen Bilde des analysirenden Prisma's verschwindet, so ist doch kein Partikel von ihr nach der Reflexionsebene polarisirt.

Diese Resultate haben gewiſs schon für sich ein bedeutendes Interesse, allein wir werden sogleich zeigen, daſs sie auch zu Schlüssen von allgemeinerer Wichtigkeit führen. Die Lichtmenge, welche aus dem ungewöhnlichen Bilde verschwindet, ist offenbar diejenige, welche wirklich oder scheinbar bei dem gegebenen Einfallswinkel polarisirt wird; nehmen wir nun das von Malus entdeckte Repartitions-Gesetz: $P_{oo} = P_o \cos^2 \varphi$ und $P_{oe} = P_o \sin^2 \varphi$, als wahr an, und können wir φ für Substanzen jeglicher Brechkraft und für alle Einfallswinkel bestimmen, so ist das mathematische Gesetz, welches die Intensität des polarisirten Lichtbündels bestimmt, als aufgestellt zu betrachten, von welcher Art der Körper auch sey, der diesen Lichtbündel reflectirt, — unter welchem Winkel dieser Bündel einfalle, — wie viele Reflexionen er auch erlitten haben mag, und gleichviel, ob diese Reflexionen sämmtlich an einer Substanz geschehen, oder zum Theil an dieser oder zum Theil an jener.

Der erste Schritt in dieser Untersuchung besteht in der Bestimmung des Gesetzes, nach welchem eine reflectirende Fläche die Polarisationsebene eines polarisirten Strahles abändert. Dieser Gegenstand wurde zuerst von Malus untersucht, doch nicht mit dem Erfolg, welcher die meisten seiner Arbeiten begleitete. Ehe ich mit den Leistungen von Fresnel oder den Versuchen von

Herrn **Arago** über Glas und Wasser bekannt wurde, hatte ich eine Menge sehr sorgfältiger Versuche über denselben Gegenstand angestellt, und die Resultate durch Formeln, gegründet auf das Gesetz der Tangenten, ausgedrückt. Ich fand jedoch diese Formeln mangelhaft, und überzeugte mich dagegen durch eine sehr ausgedehnte Reihe von Versuchen, dafs **Fresnel**'s Formeln die Erscheinung für jeden Einfallswinkel und jede Art von Brechkraft genau ausdrücken. Ist i der Einfallswinkel, i' der Brechungswinkel, x die ursprüngliche Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene, und φ die Neigung, in welche diese Ebene durch die Reflexion gebracht wird, dann haben wir, nach **Fresnel**:

$$Tang\ \varphi = tang\ x \frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}$$

Wenn x, wie in den vorhergehenden Beobachtungen, 45° ist, wird $tang\ x = 1$, und wir haben

$$tang\ \varphi, = \frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}$$

In diesen Formeln, welche auf dem Gesetze der Tangenten beruhen, ist $i+i'$ das Complement des Winkels, welchen der reflectirte Strahl mit dem refrangirten bildet, während $i-i'$ den Winkel zwischen dem einfallenden und dem reflectirten Strahle, oder die von der Refraction erzeugte Ablenkung bezeichnet.

Diese Formel ist von Hrn. **Arago** durch zehn Einfallswinkel beim Glase, und durch vier beim Wasser bestätigt worden, doch sind seine Versuche nur für den Fall angestellt, dafs $x = 45°$ ist, wo also $tang\ x$ aus der Formel verschwindet. Da meine Versuche eine gröfsere Zahl von Substanzen umfassen, x auch bei ihnen von 0° bis 90° variirt, so scheinen sie mir als Grundlage für ein Gesetz von so ausgedehnter Anwendung dienen zu können.

Die erste Reihe von Versuchen stellte ich mit Tafelglas an, bei dem der Winkel des Polarisationsmaximum

nahe 56° war, also der Refractionsindex =1,4826 seyn mufste. Folgendes waren die Resultate:

Tafelglas.

Einfallswinkel	Refractionswinkel	Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene		Unterschied
		beobachtet	berechnet	
90°	0° 0′	45° 0′	45° 0′	0° 0′
88	42 23	43 4	42 49	+0 35
86	42 17	40 43	40 36	+0 7
84	42 8	38 47	38 22	+0 25
80	41 37	33 13	33 46	−0 33
75	40 40	28 45	27 41	+1 4
70	39 20	22 6	21 3	+1 3
65	37 41	14 40	13 53	+0 47
60	35 45	6 10	6 16	−0 6
56	34 0	0 0	0 0	0 0
50	31 22	9 0	9 0	0 0
45	28 29	16 55	16 31	+0 24
40	25 42	22 37	23 1	−0 24
30	19 43	32 25	33 19	−0 54
20	13 20	39 0	40 4	−1 4
10	6 44	44 0	43 49	+0 11

Diese Resultate, welche sich über den ganzen Quadranten erstrecken, bestätigen die Genauigkeit der Formel vollständig. Die Unterschiede liegen sämmtlich innerhalb der Beobachtungsfehler, und betragen im Durchschnitt $32\frac{1}{2}'$ für die Beobachtung.

Es ist ein sonderbarer Umstand, welcher, wie ich glaube, bisher noch nicht bemerkt wurde, dafs bei einem Einfallswinkel von 45° die von der Refraction bewirkte Ablenkung, oder $i-i'$, in jeder Substanz das Complement des Refractionswinkels i' zu 45° ist *); und dafs bei der Wirkung aller Substanzen auf polarisirtes Licht, unter dem Einfallswinkel von 45°, die Drehung der Polarisationsebene eines +45° oder −45° polarisirten Strahls

*) Verstehe ich recht, so sagt der Satz nichts anderes als: $i-i'=i-i'$.

P.

gleich ist dem Refractionswinkel, während die Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene, oder φ, gleich ist der Ablenkung $i-i'$.

Um die Genauigkeit dieser Formel für verschiedene Grade von Brechkraft zu erweisen, stellte ich die folgenden Versuche mit Diamant an, bei dem der Refractionsindex 2,440 ist.

Diamant.

Einfallswinkel	Refractionswinkel	Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene		Unterschied
		beobachtet	berechnet	
90° 0'	24°12'	45° 0'	45° 0'	0° 0'
85 0	24 6	34 30	33 56	+0 34
80 0	23 48	24 0	23 12	+0 48
75 0	23 19	14 30	13 8	+1 22
70 0	22 39	4 30	3 54	+0 36
67 43	22 17	0 0	0 0	0 0
60 0	20 47	12 30	11 41	+0 49
50 0	18 18	24 0	23 30	+0 30

Diese Unterschiede, im Durchschnitt $46\frac{1}{2}'$ betragend, liegen ebenfalls innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler.

Bei allen diesen Versuchen war der Werth von $x=45°$; um indeſs das Gesetz der Veränderung von φ für eine Veränderung von x von 0° bis 90° zu bestimmen, nahm ich einen Quarz-Krystall, an dem eine Säulenfläche sehr schön war. Ich fand, für einen Einfallswinkel $=75°$ und für $x=45$, die Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene $=26°20'$. Ich lieſs darauf x variiren und erhielt die folgenden Resultate:

Werth von x	Neigung der Polarisationsebene		Unterschied
	φ beobachtet	φ berechnet	
0°	0° 0′	0° 0′	0° 0′
10	4 54	4 29	+0 25
20	10 0	10 16	—0 16
30	15 50	16 2	—0 12
35	20 0	19 12	+0 48
40	23 30	22 40	+0 50
45	26 20	26 27	—0 7
50	30 0	30 40	—0 40
55	35 30	35 23	+0 7
60	40 0	40 45	—0 45
70	53 0	53 49	—0 49
80	70 0	70 29	—0 29
90	90 0	90 0	0 0

Bei diesen Versuchen ist der Fehler im Mittel nicht gröfser als $\frac{1}{2}°$. Die dritte Columne ist nach der Formel: $tang\,\varphi = tang\,x \cdot tang\,26°\,27'$ berechnet.

Aus diesen Versuchen erhellt, dafs die Formel alle Veränderungen der Polarisationsebenen, welche durch eine einmalige Reflexion bewirkt werden, mit grofser Genauigkeit ausdrückt, und daher können wir sie zu unseren ferneren Untersuchungen anwenden.

Setzen wir nun voraus, dafs ein Bündel gewöhnlichen Lichts, bestehend aus zwei Portionen A und B, die unter $+45°$ und $-45°$ gegen die Reflexionsebene polarisirt sind, auf eine Glasplatte falle, unter solch einem Winkel, dafs der reflectirte Lichtbündel, bestehend aus C und D, mit seinen Polarisationsebenen einen Winkel φ gegen die Ebene MN bilde. Wenn ein Kalkspath-Rhomboëder seinen Hauptschnitt in der Ebene MN hat, wird er das Bild C in einen ungewöhnlichen Bündel E und einen gewöhnlichen F theilen, und dasselbe wird mit D geschehen, von dem G das ungewöhnliche und H das gewöhnliche Bild ist. Drücken wir das Ganze des reflectirten Strahls, $C+D$, durch $=1$ aus, so ist $C = \frac{1}{2}$,

$D=\frac{1}{2}$, $E+F=1$ und $G+N=1$. Weil aber die Polarisationsebenen von C und von D unter φ Grade gegen den Hauptschnitt des Rhomboëders neigten, so wird die Intensität der doppelt gebrochenen Lichtbündel sich verhalten wie $\sin^2\varphi:\cos^2\varphi$, d. h. die Intensität von E wird $\frac{1}{2}\sin^2\varphi$, und die von F wird $\frac{1}{2}\cos^2\varphi$ seyn. Hieraus folgt, dafs die Differenz dieser Lichtbündel oder $\frac{1}{2}\sin^2\varphi-\frac{1}{2}\cos^2\varphi$ die Lichtmenge ausdrückt, welche aus dem ungewöhnlichen Bilde E in das gewöhnliche F übergegangen ist, d. h. die Lichtmenge, welche anscheinend nach der Reflexionsebene MN polarisirt ist. Da aber dasselbe auch von dem Lichtbündel D gilt, so haben wir $2\left(\frac{1}{2}\sin^2\varphi-\frac{1}{2}\cos^2\varphi\right)$ oder $\sin^2\varphi-\cos^2\varphi$ für das Gesammte des in einem gewöhnlichen Bündel $C+D$ enthaltenen polarisirten Lichts.

Da nun $\sin^2\varphi+\cos^2\varphi=1$, also $\cos^2\varphi=1-\sin^2\varphi$, so haben wir für die Gesammtmenge des polarisirten Lichts:

$$Q=1-2\sin^2\varphi.$$

Aber

$$\tang\varphi=\tang x\,\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}.$$

Und da

$$\tang^2\varphi=\frac{\sin^2\varphi}{\cos^2\varphi}\text{ und }\sin^2\varphi+\cos^2\varphi=1;$$

so haben wir den Quotienten und die Summe der Gröfsen $\sin^2\varphi$ und $\cos^2\varphi$, wodurch wir erhalten:

$$\sin^2\varphi=\frac{1}{1+\left(\dfrac{1}{\tang x\,\dfrac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}}\right)^2}$$

$$=\frac{\left(\tang x\,\dfrac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}{1+\left(\tang x\,\dfrac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}$$

Das ist

$$Q = 1 + 2\left\{\frac{\left(tang\,x\,\frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}\right)^2}{1+\left(tang\,x\,\frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}\right)^2}\right\}$$

Da die Quantität des reflectirten Lichts hier als $=1$ angenommen ist, so können wir einen Ausdruck für Q als Function des einfallenden Lichts erhalten, wenn wir Fresnel's Formel für die Intensität eines reflectirten Strahles annehmen. Nämlich:

$$Q = \tfrac{1}{2}\left(\frac{sin^2(i-i')}{sin^2(i+i')} + \frac{tang^2(i-i')}{tang^2(i+i')}\right)\left\{1 - \frac{2\left(\frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}\right)^2}{1+\left(\frac{cos(i+i')}{cos(i-i')}\right)^2}\right\}$$

Da bei gewöhnlichem Lichte $tang\,x = 1$ ist, so fällt diese Gröfse hier aus der Formel.

Diese Formel kann auf partiell polarisirte Strahlen angewandt werden, d. h. auf Licht, welches unter irgend einem vom Winkel des Polarisationsmaximum verschiedenen Winkel reflectirt worden ist, vorausgesetzt, dafs wir einen Ausdruck für die Menge des reflectirten Lichts erhalten können.

Fresnel's allgemeine Formel ist auf diese Strahlengattung angewandt, unter der Voraussetzung, sie beständen aus einer Menge a eines Lichtes, das nach einer Ebene, die mit der Einfallsebene den Winkel x macht, vollständig polarisirt ist, und aus einer andern Menge $1-a$ natürlichen Lichtes. Hiernach wird:

$$I = \frac{sin^2(i-i')}{sin^2(i+i')}\left(\frac{1+a\,cos^2 x}{2}\right) + \frac{tang^2(i-i')}{tang^2(i+i')}\left(\frac{1-a\,cos^2 x}{2}\right).$$

Da wir aber gezeigt haben, dafs partiell polarisirte Strahlen solche sind, deren Polarisationsebenen den Win-

kel $2x$ mit einander machen (wo x gröfser oder kleiner als 45°), so erhalten wir für die Intensität des reflectirten Lichtbündels einen einfacheren Ausdruck, nämlich genau denselben wie für das polarisirte Licht:

$$I=\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}\cos^2 x+\frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')}\sin^2 x$$

woraus wir also haben:

$$Q=\left(\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}\cos^2 x\right.$$

$$\left.+\frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')}\sin^2 x\right)\left\{1-\frac{2\left(\tan x\,\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}{1+\left(\tan x\,\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}\right\}$$

Diese Formel ist auch auf einen einzelnen polarisirten Strahl von gleicher Intensität mit dem partiell polarisirten anwendbar. In allen diesen Fällen drückt sie die Lichtmenge aus, die wirklich oder scheinbar nach der Reflexionsebene polarisirt ist.

Um zu zeigen, welche Lichtmenge bei verschiedenen Einfallswinkeln polarisirt wird, habe ich die folgende Tafel für gewöhnliches Licht und für Glas, bei dem $m=1{,}525$ ist, berechnet:

Tafelglas.

Einfalls-winkel i	Re-fractions-winkel i'	Neigung der Polari-sationsebene gegen die Re-flexions-ebene: φ	Lichtmenge reflectirt von 1000 Strah-len	Menge des polarisir-ten Lichts Q	Verhältnifs des polari-sirten zum reflectirten Licht
0° 0′	0° 0′	45° 0′	43,23	0,00	0,00000
10 0	6 32	43 51	43,39	1,74	0,04000
20 0	12 58	40 13	43,41	7,22	0,16618
25 0	16 5	37 21	43,64	11,60	0,26338
30 0	19 8½	33 40	44,78	17,25	0,38530
35 0	22 6	29 8	46,33	24,37	0,52600
40 0	24 56	23 41	49,10	33,25	0,67730
45 0	27 37½	17 22½	53,66	44,09	0,82167
50 0	30 9	10 18	61,36	57,36	0,93600
56 45	33 15	0 0	79,50	79,50	1,00000
60 0	34 36	5 4½	93,31	91,60	0,96280
65 0	36 28	12 45	124,86	112,70	0,90258
70 0	38 2	18 32	162,67	129,80	0,79794
75 0	39 18	26 52	257,26	152,34	0,59154
78 0	39 54	30 44	329,95	157,67	0,47786
79 0	40 4	31 59	359,27	157,69	0,43892
80 0	40 13	33 13	391,70	156,60	0,40000
82 44	40 35	36 22	499,44	145,40	0,29112
84 0	40 42	38 2	560,32	134,93	0,24080
85 0	40 47	39 12	616,28	123,75	0,20080
86 0	40 51	40 22,7	676,26	108,67	0,16068
87 0	40 54	41 32	744,11	89,83	0,12072
88 0	40 57½	42 42	819,9	65,90	0,08040
89 0	40 58	43 51	904,81	36,32	0,04014
90 0	40 58	45 0	1000,00	0,00	0,00000

Da diese Tafel aus Sätzen abgeleitet ist, die durch Versuche entweder ermittelt oder bestätigt worden sind, so läfst sich erwarten, dafs sie mit den Resultaten der Beobachtung übereinstimmen werde. An all' den Gränzen, wo der Lichtbündel gänzlich oder gar nicht polarisirt ist, stimmt sie folglich mit den Versuchen überein; allein so viel ich weifs sind bisher keine directe Messungen über die Menge des bei verschiedenen Einfallswinkeln

keln polarisirten Lichts unternommen worden, wenngleich wir glücklicherweise von Hrn. Arago eine Reihe von Versuchen besitzen, wodurch ermittelt ist, bei welchen Winkeln, über und unter dem Winkel des Polarisationsmaximums, Glas und Wasser ein gleiches Verhältnifs Licht polarisiren. In keinem Falle ist die absolute Menge der polarisirten Strahlen gemessen; allein die Vergleiche der Werthe von Q bei denjenigen Winkeln, bei denen sie in einem gleichen Verhältnifs gefunden werden, liefern eine Probe für die Genauigkeit der Formel. Diesen Vergleich zeigt die folgende Tafel; sie enthält in Columne 1. die Winkel, bei denen die reflectirende Fläche gleiche Verhältnisse von Licht polarisirt; in Columne 2. die Werthe von φ oder der Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene; und in Columne 3. die Quantitäten (*intensities*) des polarisirten Lichtes, nach der Formel berechnet.

		Einfallswinkel i.	Neigung der Polarisationsebene gegen die Reflexionsebene MN, oder φ.	Q oder Proportion des polarisirten Lichts.
Glas	No. 1.	82°48′	37°33′	0,2572
		24 18	37 21	0,2637
	No. 2.	82 5	36 47	0,2828
		26 6	36 0	0,3090
	No. 3.	78 20	32 38	0,4186
		29 42	33 1	0,4064
Wasser	No. 4.	86 31	41 54	0,1080
		16 12	41 27	0,1236

Die Uebereinstimmung der Formel mit diesen Versuchen, die mit aller der nach den Umständen möglichen Genauigkeit angestellt wurden, muſs sicher für sehr genügend erklärt werden. Die Unterschiede liegen inner-

halb der Beobachtungsfehler, wie aus folgender Tafel erhellt:

		Abweichung vom Versuch.	Theil vom gesammten Licht.
Glas	No. 1.	0,0065 . . .	$\frac{1}{154}$
	No. 2.	0,0262 . . .	$\frac{1}{38}$
	No. 3.	0,0122 . . .	$\frac{1}{82}$
Wasser	No. 4.	0,0156 . . .	$\frac{1}{64}$

Hr. Arago schliefst aus den genannten Versuchen, dafs, bei gleichen Winkelabständen vom Winkel der vollständigen Polarisation, gleiche Lichtmengen polarisirt werden. So weicht beim Glase No. 1. das Mittel von 82° 48′ und 24° 18′, nämlich 53° 33′, nicht sehr vom Winkel des Polarisationsmaximum ab, da dieser, nach Hrn. Arago, für Glas 55° beträgt. Zur Vergleichung dieses Satzes mit der Formel mafs ich beim Wasser No. 4. den Winkel, bei welchem genau eben so viel Licht als beim Winkel 86° 31′ polarisirt wird, und fand ihn = 15° 10′ (bei beiden Winkeln war $\varphi = 41° 54'$); nun ist aber das Mittel aus beiden = 50° 50′, statt 53° 11′, woraus erhellt, dafs die Regel von Arago nicht als richtig zu betrachten ist, und nicht, wie von ihm geschehen ist, zur Bestimmung des Winkels der vollständigen Polarisation angewandt werden kann*).

Die Anwendung des Intensitätsgesetzes auf die Lichtpolarisation durch successive Reflexionen bildet einen sehr interessanten Gegenstand der Untersuchung. Keiner, so viel ich weifs, hat hierüber einen einzigen Versuch angestellt, und diejenigen, welche ich in den *Philosophical Transactions f.* 1815 beschrieben habe, sind, ich glaube, niemals wiederholt worden. All' meine Mitarbeiter in diesem Felde haben sie als unbedeutend übersehen, und sogar die aus ihnen hervorgehenden Resultate für chimärisch und ungegründet erklärt. Die unwandelbaren Wahrheiten indefs, welche auf Erfahrung beruhen, müssen

*) Die Regel ist nur für $m = 1,00$ richtig, und der Fehler wächst mit m.

doch endlich siegen; und es ist keine geringe Genugthuung für mich, dafs ich, nach 15 Jahren unausgesetzter Arbeit, im Stande bin, nicht nur die Richtigkeit meiner früheren Versuche zu erweisen, sondern sie auch als das nothwendige und berechenbare Resultat eines allgemeinen Gesetzes darzustellen.

Wenn ein Bündel gewöhnlichen Lichtes von einer durchsichtigen Fläche reflectirt worden ist, z. B. unter einem Winkel von 61° 3′, so hat er eine solche physische Veränderung erlitten, dafs jede seiner Polarisationsebenen einen Winkel von 6° 45′ mit der Reflexionsebene bildet. Fällt er nun unter demselben Winkel auf eine andere ähnliche Fläche, so ist er nicht mehr gewöhnliches Licht, für welches $x=45°$ ist, sondern partiell polarisirtes Licht, bei dem $x=6° 45'$. Bei Berechnung des Effects der zweiten Reflexion, müssen wir daher die allgemeine Formel $tang\,\varphi = tang\,x \left(\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)$ annehmen; da indefs der Werth von x immer in demselben Verhältnisse zum Werthe von φ steht, wie grofs auch die Zahl der Reflexionen seyn mag, so haben wir $tang\,\vartheta = tang^n\,\varphi$ für die Neigung ϑ gegen die Reflexionsebene nach n Reflexionen, wenn φ die Neigung nach einer Reflexion bezeichnet. Wenn also ϑ durch Beobachtungen gegeben ist, haben wir $tang\,\varphi = \sqrt[n]{tang\,\vartheta}$. Für irgend eine Zahl n von Reflexionen ist also die Formel:

$$tang\,\vartheta = \left(\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^n$$

Es ist klar, dafs ϑ niemals $=0°$ werden kann, d. h. dafs ein Lichtbündel durch keine Zahl von Reflexionen unter einem vom Polarisationswinkel verschiedenen Winkel so vollständig polarisirt werden kann, als durch eine einzige Reflexion unter dem Polarisationswinkel; allein wir werden sehen, dafs die Polarisation, wegen der grofsen Näherung von ϑ an 0°, beinahe vollständig ist.

Ich fand z. B., dafs das Licht durch zwei Reflexionen

bei 61° 3′, und in einem anderen Versuch, bei 60° 28′ fast vollständig polarisirt war. Nun haben wir in diesen Fällen:

	ϑ nach der ersten Reflexion.	ϑ nach der zweiten Reflexion.	Menge des unpolarisirten Lichts.
Zwei Reflexionen bei 61° 3′	6° 45′	0° 47′	0,00037
- - - 60 28	5 38	0 33	0,00018.

Die Menge des unpolarisirten Lichts ist hier so klein, daſs sie bei weiſsem Licht ganz unwahrnehmbar wird.

Auf gleiche Weise fand ich, daſs das Licht nach fünf Reflexionen bei 70° vollständig polarisirt war. Folglich haben wir durch die Formel:

	Werthe von ϑ.	Unpolarisirtes Licht.
1. Reflexion bei 70°	20° 0′	0,23392
2. - - -	7 32	0,03432
3. - - -	2 45	0,00460
4. - - -	1 0	0,00060
5. - - -	0 22	0,00008.

Die Menge des unpolarisirten Lichts ist hier also nach der fünften Reflexion unwahrnehmbar.

In einem andern Versuche fand ich, daſs das Licht an der Gränzfläche von Glas und Wasser unter folgenden Winkeln gänzlich polarisirt war:

	Werth von ϑ.	Unpolarisirtes Licht.
Nach zwei Reflexionen bei 44° 51′	0° 56′	0,0005
- drei - - 42 27	0 26	0,0001.

In allen diesen Fällen waren die Winkel bei den successiven Reflexionen einander gleich; allein die Formel ist auch auf Reflexionen unter ungleichen Winkeln anwendbar.

1. Beide Winkel gröſser als der Polarisationswinkel:

	ϑ.	Unpolarisirtes Licht.
Eine Reflexion bei 58° 2′ u. eine bei 67° 2′	0° 34′	0,0002.

2. Ein Winkel gröfser und der andere kleiner als der Polarisationswinkel:

	ϑ.	Unpolarisirtes Licht.
Eine Reflexion bei 53° u. eine bei 58° 2′	0° 12′	0,000024.

Dieser Versuch erfordert ein sehr intensives Licht, denn ich finde in meinem Tagebuch, dafs das Licht einer Kerze bei 53° und 78° polarisirt wird.

Für Reflexionen bei ungleichen Winkeln wird die Formel:

$$tang\,\vartheta = \frac{cos(i+i')}{cos(i-i')} \cdot \frac{cos(I+I')}{cos(I-I')}$$

wo I und i die Einfallswinkel sind. Eben so, wenn a, b, c, d, e die Werthe von φ oder ϑ nach jeder Reflexion oder vielmehr für jeden Einfallswinkel sind, ist der Endwinkel oder $tang\,\vartheta = tang\,a \,.\, tang\,b \,.\, tang\,c \,.\, tang\,d$ und so weiter.

Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dafs, wenn gesagt wurde, ein bei 58° 2′ reflectirter Lichtbündel sey bei einer andern Reflexion bei 67° 2′ polarisirt worden, damit nur gemeint ist, dafs diefs der Winkel sey, bei dem unter stufenweiser Verringerung des Winkels von 90° auf 67° 2′ eine vollständige Polarisation statt fand, und dafs auch dieser Winkel von 67° 2′ mit der Intensität des ursprünglichen Lichtbündels, mit der Oeffnung der Pupille und mit der Empfindlichkeit der Netzhaut variirt. Wenn aber auf experimentellem Wege bestimmt werden soll, bei welchem Werthe von φ, oder vielmehr bei welchem Werthe von Q das Licht gänzlich aus dem ungewöhnlichen Bilde verschwindet, so können wir durch Umkehrung der Formel genau bestimmen, nach wie vielen Reflexionen ein gegebener Lichtbündel vollständig polarisirt wird.

Da der Werth von Q von der Beziehung von i zu i', d. h. vom Reflexionsindex abhängt, und dieser Index für jede Farbe im Spectrum ein anderer ist, so ist klar, dafs

Q verschiedene Werthe für die verschiedenen Farben haben wird. Die Folge hievon mufs seyn, dafs, bei Körpern von starker Brechkraft, das unpolarisirte Licht, welches im ungewöhnlichen Bilde bleibt, und also auch das Licht, welches das gewöhnliche Bild bildet, unter allen Einfallswinkeln gefärbt ist; und dafs die Farben nahe beim Winkel des Polarisationsmaximum am deutlichsten sind. Diefs nothwendige Resultat der Formel habe ich beim Cassiaöl und bei andern sehr stark lichtbrechenden Körpern durch Versuche bestätigt. Beim Realgar z. B. ist $\varphi = 0$ für blaues Licht bei einem Winkel von $69^{\circ} 0'$, für grünes Licht bei $68^{\circ} 37'$, und für rothes Licht bei $66^{\circ} 49'$. Es kann also für weifses Licht keinen Winkel der vollständigen Polarisation geben, welches auch, wie ich durch Versuche gefunden, wirklich der Fall ist; und da Q bei jedem Einfallswinkel einen andern Werth für die verschiedenen Strahlen haben mufs, so mufs auch das unpolarisirte Licht aus einer gewissen Portion von jeder einzelnen Farbe bestehen, die leicht durch die Formel bestimmt werden kann.

Diefs sind die Gesetze für die Polarisation des Lichts durch Reflexion von der erstern Fläche nichtmetallischer Körper. Genau dieselben Gesetze gelten für die zweiten Flächen derselben, sobald das einfallende Licht vorher oder nachher keine Refraction von der ersten Fläche erlitten hat. Der Sinus des Winkels, bei welchem φ oder Q bei Reflexion von der zweiten Fläche einen gewissen Werth haben, verhält sich zum Sinus des Winkels, bei welchem sie denselben Werth an der ersten Fläche haben, wie Eins zum Sinus der Refraction. Folglich lassen sich φ und Q durch die vorherigen Formeln für jede Zahl von Reflexionen bestimmen, auch wenn einige der Reflexionen an der ersten Fläche eines Körpers und an der zweiten eines andern geschehen.

Wenn die zweite Fläche zu einer Tafel mit parallelen oder gegen einander geneigten Flächen gehört, so

zeigt ihre Wirkung auf das Licht sonderbare Erscheinungen, deren Gesetz ich bestimmt habe. Ich schritt defshalb zur Wirkung der zweiten Fläche bei Winkeln, geringer als die, welche totale Reflexion bewirken. Diese Wirkung ist bisher ununtersucht geblieben. Man übereilte sich dieselbe aus einigen unvollkommnen Angaben abzuleiten, und dieser fehlerhafte Schlufs bildet die Grundlage einiger optischer Gesetze, welche man für völlig erwiesen ansah.

Unter den verschiedenen Resultaten der vorhergehenden Untersuchung giebt es eins, welches einige theoretische Wichtigkeit zu besitzen scheint. Nehmen wir an, polarisirte Strahlen seyen solche, deren Polarisationsebenen parallel liegen, so folgt, dafs das Licht durch keine Zahl von Reflexionen und unter keinem Einfallswinkel, aufser dem der vollständigen Polarisation, in diesen Zustand versetzt werden kann. Bei allen anderen Winkeln unterscheidet sich das Licht, welches, da das gewöhnliche Bild aus dem analysirenden Rhomboëder verschwindet, polarisirt zu seyn scheint, von dem wirklich polarisirten Licht durch die Eigenschaft, dafs seine Polarisationsebenen mit einander und mit der Reflexionsebene einen Winkel bilden. So z. B. werden unter dem Polarisationswinkel 56° 45' beim Glase 79,5 Strahlen von 1000 einfallenden reflectirt, und diese sind vollständig polarisirt, weil die Polarisationsebenen aller Strahlen parallel sind; bei einem Einfallswinkel von 80° aber, wo 392 Strahlen von 1000 einfallenden reflectirt werden, scheinen nicht weniger als 157 polarisirt, obgleich ihre Polarisationsebenen um 66° 26' gegen einander, und um 33° 13' gegen die Reflexionsebene neigen. Diese anscheinende Polarisation, wenn die Strahlen nur eine Verschiebung ihrer Polarisationsebenen aus einem Winkel von 90° erlitten haben, wodurch sie dem Zustande des polarisirten Lichts genähert werden, entspringt aus dem Gesetz, nach welchem das polarisirte Licht in den von der Doppelbrechung er-

zeugten gewöhnlichen und ungewöhnlichen Bildern vertheilt wird, und zeigt, dafs der analysirende Krystall nicht hinlänglich ist, vollständig polarisirtes Licht von solchem, das sich nur dem Zustand der Polarisation nähert, zu unterscheiden. Die Verschiedenheit zwischen diesen beiden Arten von Licht ist indefs durch sehr hervortretende Charaktere bezeichnet, und wird sich gewifs auch in einigen verwickelteren Interferenzerscheinungen bemerklich machen.

In meinem bereits erwähnten Aufsatz von 1815 hatte ich eine andere Ansicht von den Phänomenen wie jetzt, in dem ich das gewöhnliche Licht als bestehend aus Strahlen in jedem Zustande von positiver und negativer Polarisation betrachtete *), und nach diesem Grundsatz lassen sich die gesammten Erscheinungen, die in dieser Abhandlung beschrieben sind, mit derselben Genauigkeit berechnen als in der Annahme von zwei entgegengesetzt polarisirten Lichtbündeln. Nichts ist indefs einfacher, als die ser Grundsatz. Die Lichttheilchen haben Ebenen, auf welche die attractiven und repulsiven Kräfte der starren Körper wirken, und da diese Ebenen jede mögliche Neigung gegen eine durch die Richtung ihrer Bewegung gehende Ebene haben müssen, so wird die eine Hälfte derselben —, und die andere + gegen diese Ebene neigen. Wenn das Licht in solchem Zustande auf eine reflectirende Fläche fällt, so werden die Polarisationsebenen der — und + Theilchen mehr oder weniger dem Parallelismus mit der Reflexionsebene nahe gebracht, in Folge der Wirkung, welche die repulsive Kraft auf eine Seite oder einen Pol des Theilchens ausübt, durch welches die Ebene geht. Dagegen werden bei den Theilchen, welche eine Refraction erleiden, dieselben Seiten oder Pole durch die Wirkung der attractiven Kräfte herabwärts gezogen, so dafs die Neigung ihrer Ebenen gegen die Einfallsebene vergröfsert, und mehr oder weniger dem

*) Hr. Biot folgte mir in dieser Ansicht; s. *Traité* IV. 304.

Parallelismus mit einer auf der Refractionsebene senkrechten Ebene nahe gebracht wird.

Die bereits mitgetheilten Formeln und die für gebrochenes Licht, welche in dem folgenden Aufsatz enthalten sind, drücken die Gesetze aus, nach welchen die repulsiven und attractiven Kräfte die Lage der Polarisationsebenen verändern, und da wir bewiesen haben, dafs die Polarisation eine nothwendige Folge der Drehung dieser Ebenen in gewisse Lagen ist, so können wir alle die verschiedenen Phänomene der Lichtpolarisation durch Reflexion und Refraction als unter die Herrschaft von Gesetzen gebracht betrachten, die eben so gut bestimmt sind wie die, welche die Bewegung der Himmelskörper lenken.

VIII. *Ueber die Gesetze der Polarisation des Lichts durch Refraction;*
von D. Brewster.

(*Philosoph. Transactions*, *f.* 1830, *Pt.* 1. *p.* 133.)

Im Herbste 1813 kündigte ich der K. Gesellschaft die damals von mir über die Polarisation des Lichts durch Refraction gemachte Entdeckung an *), und in dem darauf folgenden November theilte ich eine ausgedehnte Reihe von Versuchen mit, durch welche das allgemeine Gesetz der Erscheinungen festgestellt wurde. Während der sechzehn Jahre, die seitdem verflossen sind, scheint der Gegenstand keine Fortschritte gemacht zu haben. Nach Versuchen indefs, die mit Glasplatten unter allen Einfallswinkeln angestellt seyn sollen, hat Hr. Arago angekündigt, dafs die Lichtmenge, welche eine Glasplatte unter irgend

*) Mit welcher Entdeckung mir Hr. Malus zuvorgekommen war.

einem Winkel durch Reflexion polarisire, derjenigen gleich sey, die beim Hindurchgehen polarisirt wird. Allein dieses Resultat beruht auf unrichtigen Beobachtungen, und muſs daher, indem es zu falschen Ansichten führt, hemmend auf die Fortschritte dieses Zweiges der Optik wirken.

Ich habe im Jahre 1813 durch unbestreitbare Versuche gezeigt, daſs die polarisirende Wirkung einer jeden brechenden Fläche eine physische Veränderung in dem gebrochenen Lichtbündel hervorbringt, und denselben immer mehr und mehr dem Zustande der vollständigen Polarisation nahe führt. Allein dieſs Resultat, welches gegenwärtig bewiesen werden soll, wurde vom Doctor Young und von den französischen Physikern für hypothetisch gehalten. In neuerer Zeit hat Hr. Herschel sich dahin entschieden, daſs von den beiden sich widerstreitenden Ansichten diejenige die wahrscheinlichere sey, welche zuerst von Malus aufgestellt, und hernach von Biot, Arago und Fresnel aufrecht gehalten wurde, die nämlich, daſs der unpolarisirte Theil eines Lichtbündels sich im Zustande des gewöhnlichen Lichts befinde, also keine physische Veränderung erlitten habe.

Ich werde nun dieselben Grundsätze, die ich bereits bei der Polarisation des Lichts durch Reflexion benutzt habe, auf den vorliegenden Gegenstand anwenden, und, gestützt auf wirkliche Versuche, die wahren Gesetze der Erscheinungen aufstellen.

Der erste Schritt in dieser Untersuchung muſs in der Ausmittelung des Gesetzes bestehen, nach welchem die polarisirende Kraft der brechenden Fläche die Lage der Polarisationsebenen des polarisirten Lichts verändert; ein Gegenstand, welcher, so viel ich weiſs, bisher noch Niemandes Aufmerksamkeit beschäftigt hat.

Nimmt man eine Glasplatte, deren Flächen nicht ganz parallel sind, damit das Hauptbild nicht zusammenfalle mit den von den innern Flächen reflectirten Bildern, so

sieht man, selbst bei grofsen Schiefen, das durchgelassene Licht frei von jeder Beimengung von reflectirtem Lichte. Es sey nun diese Platte auf einen getheilten Kreis gelegt, so dafs man durch sie zwei Scheiben polarisirten Lichts *A* und *B* (Fig. 11. Taf. I.) erblicken kann, die durch Doppelbrechung entstanden sind und mit ihren Polarisationsebenen unter + 45° und — 45° gegen die Refractionsebene neigen. Bei dem Einfallswinkel 0°, also bei senkrechtem Durchgange des Lichts, erleidet die Lage der Polarisationsebenen keine Veränderung; allein bei einer Incidenz von 30° sind sie um 40′ gedreht, so dafs ihre Neigung gegen *M N* oder der halbe Winkel *a e c* = 45° 40′ betragen wird. Bei 45° ist diese Neigung 46° 47′; bei 60° ist sie 50° 7′, und so nimmt sie zu bis 90° Incidenz, wo sie 66° 19′ beträgt. Das Maximum der Veränderung, welche eine einzelne Glasplatte in der Lage der Polarisationsebenen hervorbringt, ist demnach: 66° 19′ — 45° = 21° 19′, und sie kommt also derjenigen gleich, welche die Reflexion bei Winkeln von 39° und 70° erzeugt. Zu bemerken ist jedoch, dafs hier die Drehung in entgegengesetzter Richtung geschieht, indem die Polarisationsebenen der Rechtwinklichkeit gegen die Refractionsebene genähert werden. Diese Verschiedenheit entspricht genau dem entgegengesetzten Charakter beider Polarisationen, indem die Pole der Lichtpartikel, welche vorhin eine Abstofsung durch die Reflexionskraft erlitten, hier durch die Refractionskraft angezogen werden.

In diesem Versuche wirken die beiden Flächen der Platte zugleich, und daher können wir aus dem Drehungsmaximum von 21° 19′ nicht die Wirkung einer einzelnen Fläche, z. B. der ersten, ableiten, welche offenbar mehr als die halbe Wirkung der beiden Flächen betragen mufs, da die Polarisationsebenen schon etwas aus einander gegangen sind, ehe sie die Wirkung der zweiten Fläche erleiden.

Um die von einer einzigen Fläche hervorgebrachte

Drehung zu erhalten, nahm ich ein Glasprisma *ABC* (Fig. 12. Taf. II.), an dem der Winkel *BAC* eine solche Gröſse hatte, daſs ein möglichst schief einfallender Strahl *RR* in der Richtung *Rr*, senkrecht gegen die Fläche *AC*, ausfahren muſste. Ich hatte dafür gesorgt, daſs das Prisma gut abgekühlt war, und lieſs den Strahl so nahe wie möglich am Scheitel *A* einfallen, wo das Glas am dünnsten, und folglich am freisten von irgend einem polarisirenden Gefüge war. Auf diese Weise erhielt ich die folgenden Messungen.

Glas.

Einfallswinkel.	Neigung der Ebenen *ab* und *cd* (Fig. 11.) gegen die Reflexionsebene.	Drehung.
87°38′	54°15′	9°15′
54 50	47 25	2 25
32 20	45 22	0 22.

Hierauf machte ich die folgenden Versuche mit einem parallelen Stück Tafelglas und mit einem sehr dünnen Stück Kronglas; letzteres bot den Vortheil dar, daſs es das reflectirte Licht von den durchgehenden trennte.

	Tafelglas.		Kronglas.	
Einfallswinkel.	Neigung.	Drehung.	Neigung.	Drehung.
0°	45° 0′	0° 0′	45° 0′	0° 0′
40	47 28	2 28	47 18	2 18
55	49 35	4 35	49 19	4 19
67	52 53	7 53	52 16	7 16
80	58 53	13 53	58 42	13 42
86½	61 16	16 16	61 0	16 0.

Ich wurde nun begierig, den Einfluſs der Brechkraft zu ermitteln, obgleich ich schon im Jahre 1813 gefunden, daſs, bei gleichen Einfallswinkeln, von Platten mit hoher Brechkraft eine gröſsere Lichtmenge polarisirt werde, als von Platten mit schwacher Brechkraft. Die Nothwendig-

keit, Platten ohne alles krystallinisches Gefüge zu haben, legte diesem Theil der Untersuchung grofse Schwierigkeiten in den Weg. Ich versuchte auch Goldblätter, fand es jedoch, wegen des unverändert durch ihre Poren gehenden Lichtes, fast unmöglich genaue Resultate zu erhalten. Eine Schicht Seifenwasser, die über ein rechtwinkliches Rähmchen von Kupferdraht ausgebreitet worden, gab mir folgende Messung:

Wasser.

Incidenz.	Neigung.	Drehung.
85	54°17′	9°17′.

Ich untersuchte darauf eine dünne Platte eines metallischen Glases (*metalline glass*) von sehr starker Brechkraft:

Einfallswinkel.	Neigung.	Drehung.
0°	45° 0′	0° 0′
20	45 42	0 42
30	46 50	1 50
40	48 0	3 0
55	51 12	6 12
80	62 32	17 32.

Aus dem Vergleiche dieser Resultate geht hervor, dafs die Drehung mit der Brechkraft zunimmt.

Die Untersuchung der Wirkungen, welche bei verschiedenen Einfallswinkeln erzeugt werden, macht es klar, dafs die Drehung mit der Ablenkung des gebrochenen Strahls variirt, d. h. mit $i-i'$, dem Unterschiede der Einfalls- und Refractionswinkel. Die Betrachtung der Umstände dieser Erscheinungen hat mich demnach dahin geführt, die Neigung φ der Polarisationsebenen gegen die Refractionsebene durch die Formel

$$\cot\varphi = \cos(i-i')$$

auszudrücken, wo dann die Drehung $=\varphi-45°$ ist.

Die Formel giebt offenbar ein Minimum bei 0°, und

ein Maximum bei 90°; bei allen dazwischen liegenden Punkten giebt sie die Versuche so genau wieder, dafs, wenn man das Kalkspathrhomboëder in den berechneten Neigungswinkel bringt, das ungewöhnliche Bild vollkommen unsichtbar ist; ein schlagender Beweis von der Richtigkeit des Princips, auf welches die Formel gegründet ist.

Der obige Ausdruck ist natürlich blofs auf den Fall anwendbar, wo die Neigung x der Polarisationsebenen ab, cd (Fig. 11.) 45° beträgt; ist diefs nicht der Fall, so wird der allgemeine Ausdruck

$$\cot\varphi = \cot x . \cos(i-i').$$

Wenn das Licht, wie bei einer einzelnen Glasplatte, durch eine zweite Fläche geht, so ist der Werth von x für die zweite Fläche offenbar der Werth von φ nach der ersten Refraction, oder im Allgemeinen, wenn man ϑ die Neigung nach irgend einer Anzahl n Refractionen, und φ die Neigung nach einer einzigen Refraction nennt, so ist:

$$\cot\vartheta = \cot^n\varphi.$$

Wenn ϑ durch Beobachtung gegeben ist, so hat man:

$$\cot\varphi = \sqrt[n]{\cot\vartheta}$$

Die allgemeine Formel für irgend eine Neigung x und irgend eine Anzahl n von Refractionen ist:

$$\cot\vartheta = [\cot x . \cos(i-i')]^n$$

$$\text{und } \cot\varphi = \sqrt[n]{\cot x . \cos(i-i')}$$

und, wenn $x = 45°$, also $\cot x = 1$ ist, wie beim gewöhnlichen Lichte,

$$\cot\vartheta = \cos(i-i')^n$$

$$\cot\varphi = \sqrt[n]{\cos(i-i')}$$

Da das Glied $\cos^n(i-i')$ niemals gleich Null werden kann, so können die Polarisationsebenen auch niemals senkrecht gegen die Reflexionsebene zu stehen kommen, weder beim Polarisationswinkel, noch bei irgend einem andern Winkel.

Um die Formel mit der Erfahrung zu vergleichen, nahm ich eine Platte gut abgekühlten Glases, welche bei allen Einfallswinkeln die reflectirten Strahlen von den durchgelassenen absonderte, und für welche m nahe gleich 1,510 war; ich erhielt mit ihr die folgenden Resultate:

Einfalls-winkel	Re-fractions-winkel	Drehung	Neigung		Unterschied
		beobachtet	beobachtet	berechnet	
0°	0° 0′	0° 0′	45° 0′	45° 0′	
10	6 36½	0 13	45 13	45 6	+0° 7′
20	13 5	0 27	45 27	45 25	+0 2
25	16 15	0 32	45 32	45 40	−0 8
30	19 20	0 40	45 40	46 0	−0 20
35	22 19	1 12	46 12	46 25	−0 13
40	25 10	1 30	46 30	46 56	−0 26
45	27 55	1 42	46 47	47 34	+0 47
50	30 29	2 48	47 42	48 24	−0 42
55	33 52	3 54	48 54	48 59	−0 5
60	35 0	5 7	50 7	50 36	−0 29
65	36 53	6 48	51 48	52 7	−0 19
70	38 29	8 7	53 7	53 59	−0 52
75	39 45	9 55	54 55	56 18	−1 23
80	40 42	12 10	57 10	59 5	−1 55
85	41 17	15 45	60 45	62 24	−1 39
86	41 21	16 39	61 39	63 9	−1 30
90	41 28	.		66 19	

Die vorletzte Columne der Tafel wurde berechnet nach der Formel

$$cot\,\vartheta = cos^2\,(i - i'),$$

da n für diesen Fall $=2$ war. Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Resultaten ist befriedigend, da der Unterschied im Mittel nur 41′ beträgt. Da indeſs die Unterschiede fast sämmtlich negativ sind, so vermuthete ich in der Ajustirung des Instruments einen Fehler; und wirklich als ich die Messung bei 80° Incidenz, als der fehlerhaftesten, wiederholte, fand ich die Neigung gleich 58°40′, welche den Unterschied von 1°55′

auf 25′ herabbringt. Ich hielt es nicht für nöthig, alle Beobachtungen zu wiederholen; allein als ich das zerlegende Kalkspathrhomboëder in die berechneten Neigungen brachte, fand ich, dafs das ungewöhnliche Bild jedesmal verschwand, was am besten die Genauigkeit der Formel beweist.

Bei diesen Versuchen war $x=45°$, also $\cot x=1$; um indefs die Formel für eine Variation von x von 0° bis 90° zu prüfen, nahm ich den Fall, wo für $x=45°$, der Einfallswinkel $=80°$ und $\varphi=58° 40'$ war. Folgendes waren die Resultate:

Werthe von x	Neigung beobachtet	Neigung berechnet	Unterschied
0°	0° 0′	0° 0′	0° 0′
$2\frac{1}{2}$	7 10	7 20	−0 10
5	9 40	8 19	+0 21
10	17 10	16 25	+0 45
15	24 42	24 6	+0 36
20	32 30	31 19	+1 11
25	39 15	37 54	+1 21
30	44 10	43 57	+0 13
35	49 38	49 28	+0 10
40	54 36	54 31	+0 5
45	58 40	59 5	−0 25
50	63 10	63 19	−0 9
55	66 58	67 15	−0 17
60	70 18	70 56	−0 38
65	74 8	74 24	−0 16
70	76 56	77 42	−0 46
75	79 20	80 53	−1 33
80	83 23	83 58	−0 35
85	86 23	86 0	+0 23
90	90 0	90 0	0 0

Die vorletzte Columne wurde nach der Formel $\cot \vartheta = \cot x . \cos^2 58° 40'$ berechnet. Die Unterschiede betragen im Mittel nur 36′.

Bei

Bei Bestimmung der im gebrochenen Strahle vorhandenen Menge polarisirten Lichts müssen wir *mutatis mutandis* der schon für den reflectirten Strahl auseinandergesetzten Methode folgen. Den Hauptschnitt des zerlegenden Rhomboëders in eine Ebene senkrecht gegen die Reflexionsebene gebracht angenommen, wird die Menge Q' des nach jener Ebene polarisirten Lichtes seyn:

$$Q' = 1 - 2\cos^2\varphi,$$

wobei die Quantität des durchgelassenen Lichts gleich 1 ist. Allein

$$\cot\varphi = \cot x \cos(i - i')$$

und da $\cot\varphi = \frac{\cos\varphi}{\sin\varphi}$ und $\sin^2\varphi + \cos^2\varphi = 1$, so haben wir, um $\cos^2\varphi$ und $\sin^2\varphi$ zu finden, deren Quotienten und deren Summa. Hieraus ist:

$$\cos^2\varphi = \frac{\cot^2 x \cos^2(i - i')}{1 + \cot^2 x \cos^2(i - i')}$$

und indem man diesen Werth von $\cos^2\varphi$ in der früheren Formel substituirt, wird sie

$$Q' = 1 - \frac{2\cot^2 x \cos^2(i - i')}{1 + \cot^2 x \cos^2(i - i')}.$$

Da nun nach Fresnel's Formel die Quantität des reflectirten Lichtes ist:

$$R = \tfrac{1}{2}\left(\frac{\sin^2(i - i')}{\sin^2(i + i')} + \frac{\tang^2(i - i')}{\tang^2(i + i')}\right),$$

so wird die Quantität T des durchgelassenen Lichtes seyn:

$$T = 1 - \tfrac{1}{2}\left(\frac{\sin^2(i - i')}{\sin^2(i + i')} + \frac{\tang^2(i - i')}{\tang^2(i + i')}\right),$$

folglich:

$$Q' = \left\{1 - \tfrac{1}{2}\left(\frac{\sin^2(i - i')}{\sin^2(i + i')} + \frac{\tang^2(i - i')}{\tang^2(i + i')}\right)\left(1 - \frac{2\cos^2(i - i')}{1 + \cos^2(i - i')}\right)\right\}.$$

Diese Formel ist auf gemeines Licht anwendbar, für welches $\cot x = 1$ aus der Gleichung verschwindet; für

partiell oder ganz polarisirte Strahlen: wird sie zufolge der im vorhergehenden Aufsatz entwickelten Grundsätze:

$$Q' = \left\{ 1 - \tfrac{1}{2} \left(\frac{\sin^2 (i-i')}{\sin^2 (i+i')} \cos^2 x + \frac{\tang^2 (i-i')}{\tang^2 (i+i')} \sin^2 x \right) \left(1 - \frac{2 \cot^2 x \cos^2 (i-i')}{1 + \cot^2 x \cos^2 (i-i')} \right) \right\}.$$

In allen diesen Fällen drückt die Formel die Lichtmenge aus, welche wirklich oder scheinbar nach der Refractionsebene polarisirt ist.

Da die Polarisationsebenen eines + 45 und eines — 45 polarisirten Strahls niemals durch die Refraction in Coincidenz gebracht werden können, so kann die Lichtmenge, welche durch Refraction polarisirt wird, mathematisch niemals dem Ganzen des durchgelassenen Lichtbündels gleich werden, wie viele Refractionen derselbe auch erleiden mag, oder, was dasselbe sagt, die Refraction kann keine wahrhaft polarisirte Strahlen, d. h. Strahlen mit parallelen Polarisationsebenen, hervorbringen.

Die vorhergehende Analyse der Veränderungen des gemeinen Lichts, dasselbe als durch zwei rechtwinklich polarisirte Strahlen dargestellt angenommen, führt nus hinsichtlich der partiellen Polarisation des Lichts durch Refraction zu denselben Schlüssen, welche wir im vorhergehenden Aufsatz in Bezug auf die Polarisation des Lichts durch Reflexion entwickelt haben. Jede lichtbrechende Fläche ändert die Lage der Polarisationsebenen ab, und bewirkt dadurch also eine physische Veränderung in dem durchgelassenen Lichtbündel, durch welche er dem Zustande der vollständigen Polarisation näher geführt wird.

Diesen Satz werde ich durch Anwendung der Formel auf die von mir in den *Philosoph. Transact. f.* 1814 bekannt gemachten Versuche erläutern.

Nach dem ersten dieser Versuche wird das Licht einer Wachskerze in einer Entfernung von zehn oder zwölf Fuſs durch acht Platten oder sechzehn parallele Flächen von Tafelglas unter einem Winkel von 78° 52′ vollstän-

dig polarisirt. Nun habe ich ausgemittelt, dafs ein Lichtbündel von dieser Intensität aus dem ungewöhnlichen Bilde verschwindet oder vollständig polarisirt erscheint, sobald seine Polarisationsebenen mit der Refractionsebene einen Winkel bilden, der für eine mäfsige Zahl von Platten nicht geringer als $88\frac{3}{4}^{0}$, und für eine beträchtlichere Zahl nicht geringer als $88\frac{1}{2}^{0}$ ist; der Unterschied ist Folge der grofsen Schwächung des Lichts bei seinem Durchgange durch das Glas. Für den gegenwärtigen Fall giebt die Formel:

$$cot\,\vartheta = cos^{16}(i - i') \text{ und } \vartheta = 88^{0}\,50',$$

wonach, wie es sich auch zeigt, das Licht vollständig polarisirt erscheinen mufs.

Bei einem Winkel von $61^{0}\,0'$ wurde der Lichtbündel durch 24 Platten oder 48 Flächen polarisirt. Hier ist also:

$$cot\,\vartheta = cos^{48}(i - i'), \text{ also } \vartheta = 89^{0}\,36'.$$

Bei einem Winkel von $43^{0}\,34'$ wurde das Licht durch 47 Platten oder 94 Flächen polarisirt; diefs giebt:

$$cot\,\vartheta = cos^{94}(i - i') \text{ und } \vartheta = 88^{0}\,27'.$$

Es ist überflüssig, diese Vergleichung weiter zu treiben; allein es wird interessant seyn, durch die Formel die kleinste Zahl von Refractionen zu bestimmen, welche noch vollständige Polarisation hervorbringt. In diesem Fall mufs der Einfallswinkel 90^{0} seyn.

Hieraus ist $\varphi = 56^{0}\,29'$ und $cos^{9}(i - i')$ giebt $88^{0}36'$, so wie $cos^{10}(i - i')$, dagegen $89^{0}\,4'$; d. h. die Polarisation wird bei möglichst schiefem Durchgange durch $4\frac{1}{2}$ Platten oder 9 Flächen sehr nahe, und durch 5 Platten oder 10 Flächen ganz vollständig seyn.

Nachdem ich so für die durch Refraction und Reflexion polarisirte Lichtmenge Formeln erhalten habe, wird es von grofser Wichtigkeit, die von ihnen gelieferten Resultate zu vergleichen. Nennt man R das reflectirte Licht, so werden diese Formeln:

$$Q = R\left\{1 - \frac{2\left(\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}{1+\left(\frac{\cos(i+i')}{\cos(i-i')}\right)^2}\right\}$$

und

$$Q' = 1 - R\left\{1 - \frac{2\cos^2(i-i')}{\varphi + \cos^2(i-i')}\right\}$$

Allein diese beiden Gröſsen sind genau einander gleich, und dadurch erhalten wir das wichtige Gesetz: daſs an der ersten Fläche aller Körper, unter allen Einfallswinkeln, die durch Refraction polarisirte Lichtmenge gleich ist der durch Reflexion polarisirten. Ich habe gesagt «aller Körper,» weil das Gesetz auch auf die Oberflächen krystallisirter und metallischer Körper anwendbar ist, obgleich die Wirkung ihrer ersten Fläche durch andere Ursachen versteckt oder abgeändert wird.

Es erhellt aus der Formel, daſs es einen Einfallswinkel geben muſs, für den $R = 1 - R$ ist, d. h. das reflectirte Licht dem durchgelassenen gleich ist. Wenn dieſs stattfindet, haben wir $\sin^2\varphi = \cos^2\varphi'$, d. h. das zurückgeworfene Licht ist dem durchgelassenen gleich, wenn beim reflectirten Lichtbündel die Neigung der Polarisationsebenen gegen die Reflexionsebene das Complement ist zu der Neigung der Polarisationsebenen des gebrochenen Bündels gegen dieselbe Ebene: — oder falls wir die Neigung der Polarisationsebenen auf die zwei rechtwinkliche Ebenen beziehen, in welche erstere gebracht sind, — wenn beim reflectirten Lichtbündel die Neigung der Polarisationsebenen gegen die Reflexionsebene gleich ist der Neigung der Polarisationsebenen des gebrochenen Lichtbündels gegen eine auf der Reflexionsebene senkrecht stehenden Ebene.

Um den Zusammenhang zwischen den Erscheinungen des zurückgeworfenen und des durchgelassenen Lichts zu zeigen, habe ich die folgende Tafel gegeben; sie enthält die Neigung der Polarisationsebenen des reflectirten und

des refrangirten Lichtbündels und die Mengen des reflectirten, durchgelassenen und polarisirten Lichtes, die des einfallenden $=1000$ gesetzt, unter allen Einfallswinkeln auf Glas, für das $m=1,525$ ist.

Einfallswinkel i	Refractionswinkel i'	Neigung der Polarisationsebene des reflectirten Lichts φ'	Neigung der Polarisationsebene des refrangirten Lichts φ	Reflectirte Lichtmenge R	Durchgelassene Lichtm. $1-R$	Polarisirte Lichtmenge Q
0° 0'	0° 0'	45° 0'	45° 0'	43,23	956,77	0,00
2 0	1 18$\frac{2}{3}$	44 57	45 0,7	43,26	956,74	0,07
10 0	6 32	43 51	45 3	43,39	956,61	1,73
20 0	12 58	40 13	45 13	43,41	956,59	7,22
25 0	16 5	37 21	45 21	43,64	956,36	11,60
30 0	19 8$\frac{1}{2}$	33 40	45 31	44,78	955,22	17,24
35 0	22 6	29 8	45 44	46,33	953,67	24,40
40 0	24 56	23 41	46 0	49,10	950,90	32,20
45 0	27 37$\frac{1}{2}$	17 22$\frac{1}{2}$	46 20	53,66	946,33	44,00
50 0	30 9	10 18	46 45	61,36	938,64	57,40
56 45	33 15	0 0	47 29	79,50	920,50	79,50
60 0	34 36	5 4$\frac{1}{2}$	47 54$\frac{1}{2}$	93,31	906,69	91,60
65 0	36 28	12 45	48 42	124,86	875,14	112,70
70 0	38 2	18 32	49 28	162,67	837,33	129,80
75 0	39 18	26 52	50 55	257,56	742,44	152,30
78 0	39 54	30 44	51 48	329,95	670,05	157,60
78 7	39 55	30 53	51 50	333,20	666,80	157,65
79 0	40 4	31 59	52 7	359,27	640,73	157,60
80 40	40 13	33 13	52 27$\frac{1}{2}$	391,70	608,30	156,70
82 4	40 35	36 22	53 26$\frac{1}{3}$	499,44	500,56	154,40
84 0	40 42	38 2	53 57	560,32	439,68	134,93
85 0	40 47	39 12	54 22	616,28	383,72	123,70
85 50$\frac{2}{3}$	40 50$\frac{2}{3}$	40 12	54 44	666,44	333,56	111,11
86 0	40 51	40 22,7	54 48	676,26	323,74	100,67
87 0	40 54	41 32	55 16	744,11	255,89	89,80
88 0	40 57$\frac{1}{2}$	41 43	55 43	819,90	180,10	65,90
89 0	40 58	43 51	56 14	904,81	95,19	36,30
90 0	40 58	45 0	56 29	1000,00	0,00	0,00

Aus dem Principe der Formel für reflectirtes Licht geht hervor, daſs die Quantität des polarisirten Lichts

bei 0° verschwindet, weil die polarisirende Kraft dort ein Minimum ist. Beim Winkel des Polarisationsmaximum ist Q nur 79,5, weil das Glas unfähig ist, bei diesem Winkel mehr Licht zu reflectiren, sonst würde mehr polarisirt worden seyn. Der Werth von Q steigt darauf bis zu seinem Maximum bei 78° 7', und nimmt von da an ab bis zu seinem Minimum bei 90°; allein die polarisirende Kraft ist nicht von 56° 45' bis 78° 7' gewachsen wie es der Werth von φ' zeigt. Nur die Vermehrung der Menge des reflectirten Lichts ist es, welche veranlafst, dafs aus dem ungewöhnlichen Bilde des analysirenden Rhomboëders eine gröfsere Lichtmenge verschwindet.

Anders verhält es sich jedoch mit dem refrangirten Lichte. Der Werth von Q' hat ein Minimum bei 0° und ein anderes bei 90°, während sein Maximum bei 78° 7' liegt, die Kraft ihr Minimum bei 0° und ihr Maximum bei 90° hat, wo ihre Wirkuug nur deshalb ein Minimum ist, weil es daselbst kein Licht zu polarisiren giebt. Beim Einfallswinkel 78° 7', wo die Quantitäten Q und Q' ihre Maxima erreichen, ist das reflectirte Licht genau die Hälfte des durchgelassenen; $\sin^2 \varphi' = \cos^2 \varphi$ und $\tang \varphi' = \cos \varphi$.

Bei 85° 50' 40'', wo das durchgelassene Licht die Hälfte des reflectirten ist, ist die Ablenkung $(i - i') = 45°$, und die Menge des polarisirten Lichts ein Drittel des durchgelassenen Lichts, ein Sechstel des reflectirten, und ein Neuntel des einfallenden Lichts, $\sin^2 \varphi' : \cos^2 \varphi$ = reflectirtes Licht: durchgelassenem Licht, und $\cos \varphi' = \sin (i - i')$.

Bei 45° haben wir $(i + i') + (i - i') = 90°$ und $\varphi' = (i - i')$:

$$\tang (i - i') = \frac{\cos (i + i')}{\cos (i - i')}$$

und

$$\tang^2 (i - i') = \frac{\sin^2 (i - i')}{\sin^2 (i + i')}$$

Bei 56° 45', dem Polarisationswinkel, wird die Formel für reflectirtes Licht $R = \frac{1}{2} \sin^2 (i - i')$; allein bei

diesem Winkel haben wir $i' = 90^0 - i$. Hieraus erhalten wir für die Lichtmenge, welche von allen Körpern, bei dem Polarisationswinkel reflectirt wird, den folgenden einfachen Ausdruck in Function des Einfallswinkels

$$R = \tfrac{1}{2} \cos^2 2i.$$

Ich habe bereits Hrn. Arago's Versuch mit Glasplatten erwähnt, bei welchem derselbe fand, dafs bei «jeder möglichen Neigung» die durch Transmission polarisirte Lichtmenge gleich sey der durch Reflexion polarisirten. Diesen Schlufs dehnt er auf einfache Flächen aus; allein merkwürdigerweise ist das Gesetz wahr für einfache Flächen, für welche er seine Richtigkeit nicht ermittelte, während es unrichtig ist für Platten, für welche er die Richtigkeit desselben ermittelt zu haben vermeinte. Da die Betrachtung dieses Punkts nicht strenge hieher gehört, so werde ich dieselbe für eine besondere Mittheilung, betitelt: «Ueber die Wirkung der Hinterflächen durchsichtiger Platten auf das Licht *)» aufbewahren.

IX. *Ueber Brom- und Jodkalk.*

Folgende Bemerkungen, die Berzelius in seinem zehnten Jahresberichte S. 126. mittheilt, dürften in Bezug auf das, was die Annalen bereits über Chlor- und Bromkalk enthalten **), gewifs nicht ohne Interesse seyn.

Die Versuche, welche ich mit den Verbindungen von Brom und von Jod mit Kalkhydrat angestellt habe, scheinen in eben so viele Schwierigkeiten eingehüllt, wie die vom Chlorkalk. Wird Kalkhydrat mit Brom im Ueberschufs genau vermengt, und dieser Ueberschufs unter einer Glasglocke mit verdünnter Luft, in welche eine con-

*) Man wird diesen Aufsatz im letzten Hefte dieses Bandes finden. P.

**) Im Bd. 88. S. 529., Bd. 91. S. 541., Bd. 90. S. 487. und Bd. 92. S. 405.

centrirte Kalilauge gesetzt ist, verdunstet, so bleibt eine trockne, hell zinnoberrothe Masse zurück, die ohne allen Geruch ist. Schon die Farbe deutet hier auf eine Verbindung mit Brom in einem gröfseren Verhältnisse als dem der genauen Sättigung. Wenn man aber diese rothe Masse mit ein wenig Wasser übergiefst, so wird sie gelb, und die Lösung, welche gleichfalls gelb ist, enthält Kalkerde im Ueberschufs, so dafs sich an der Luft kohlensaurer Kalk aus ihr niederschlägt; allein sie bleicht Pflanzenfarben. Setzt man mehr Wasser hinzu, so wird die Farbe des Ungelösten blafs, und endlich, bei vielem Wasser, verwandelt sich die Flüssigkeit ganz zu einer blossen Lösung von bromsauren Kalk und basischem Bromcalcium, während viel Kalkhydrat ungelöst bleibt.

Wenn man Jod in grofsem Ueberschufs mit Kalkhydrat zusammenreibt, und die wohl vermengte Masse bei +30° C. in luftleerem Raum neben einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali stehen läfst, so verfliegt allmählig der Ueberschufs des Jods, die Luft im Gefäfse hört nach einiger Zeit auf gefärbt zu seyn, und man erhält einen schwarzen Jodkalk, welcher mit Wasser eine dunkelbraune Lösung giebt, unter Zurücklassung einer schwarzen Masse, welche beim Waschen zuerst braun wird und sich dann in Kalkhydrat verwandelt, verunreinigt mit jodsaurem Kalk. Hier haben also Brom und Jod gleiche Erscheinungen hervorgebracht.

Obgleich ich mir nicht getraue mit Bestimmtheit anzugeben, welche Verbindungen hier gebildet, und wie sie durch den Zutritt des Wassers verändert werden, so scheint mir doch in Baup's Entdeckung, nach welcher es mehrere Verbindungen von Kalium und Jod giebt, der Schlüssel zur Erklärung zu liegen. Calcium giebt ähnliche Verbindungen, und wenn man in einer concentrirten Lösung von Jodcalcium Jod bis zur Sättigung auflöst, so erhält man eine schwarze Flüssigkeit, welche, bei Verdunstung in einem abgeschlossenen Raum neben trock-

nem Kalihydrat, zu grofsen schwarzgrünen, fast metallischglänzenden Krystallen anschiefst. Diese sind ein Jodcalcium, welches einem höheren Verbindungsgrad als dem mit Sauerstoff im Kalk entspricht. Vermischt man die concentrirte Lösung dieses Salzes mit Kalkhydrat, so erhält man eine schwarze, pulverförmige Masse, und der gröfste Theil des Salzes schlägt sich mit dem Kalkhydrat nieder; ob aber dieses eine Folge davon ist, dafs sich das überschüssige Jod mit dem Hydrat und der überschüssige Kalk mit dem Jodcalcium verbindet, oder ob sich das schwarze Salz mit dem Kalkhydrat vereinigt, oder endlich ob Alles zugleich geschehe, ist nicht so leicht zu entscheiden.

Inzwischen scheinen die gefärbten Verbindungen, welche diese beiden Salzbilder mit Kalkhydrat hervorbringen, aus dem bereits angeführten Grund dadurch zu entstehen, dafs das Calcium mit den Salzbildern höhere Verbindungen, als die seinem Oxyde entsprechende giebt, welche sich mit dem Oxyde zu unlöslichen und von Wasser zersetzt werdenden Körpern vereinigen. Wenn aber diese Erklärung richtig ist, welche bis jetzt nur vorschlagsweise angenommen werden kann, so folgt auch daraus, dafs zur Bildung von Calcium ein Theil des Salzbilders sich oxydiren mufs, gleich wie der Phosphor oder der Schwefel bei ihren ähnlichen Verbindungen. Es ist indefs nicht meine Meinung, diese Thatsachen als Beweise für oder gegen die streitigen Ideen anzuführen, weil sie dazu noch zu sehr im Dunklen liegen. Ich will nur hinzufügen, dafs ich das Chlor nicht mit Chlorüren verbinden konnte, und das Brom nur schwach mit Bromüren, so dafs z. B. Bromcalcium im wasserhaltigen Zustande seinen Ueberschufs von Brom verlor, als das Salz in einem abgeschlossenen Raum neben trocknem Kalihydrat verdunstet wurde.

X. *Das Columbin, eine neue krystallinische Substanz in der Columbowurzel; von Wittstock.*

Wenn man Columbowurzel mit Alkohol (0,835 spec. Gewicht) auszieht, den Auszug bis auf ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt, und diese einige Tage ruhig stehen läfst; so erhält man krystallinische Absonderungen von gelbbräunlicher Farbe. Mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, dem man etwas thierische Kohle beigegeben hat, krystallisirt diese neue Substanz in schönen durchscheinenden Krystallen, deren Form ein vierseitiges Prisma mit rhombischer Basis ist. Ganz rein und sehr schnell gewinnt man diese Substanz, wenn ein Auszug der Columbowurzel mit Aether (von 0,725) der Selbstverdunstung überlassen wird; der Versuch gelingt schon mit zwei Drachmen der Wurzeln.

Die neue Substanz ist geruchlos und von äufserst bitterem Geschmacke; die gefärbten Papiere werden weder von der geistigen noch wäfsrigen Lösung verändert, sie ist daher weder basisch noch sauer. Kochender Alkohol (0,835) löst $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{30}$ davon auf; Wasser, Alkohol und Aether nehmen bei mittlerer Temperatur äufserst geringe Mengen auf, doch schmecken die Lösungen noch bedeutend bitter; auch in den ätherischen Oelen ist sie löslich. In den Lösungen der kaustischen Alkalien löst sich die neue Substanz auf und wird von den Säuren wieder gefällt. Salpetersäure (1,250) wirkt bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht, in der Wärme wird die Substanz jedoch unter Entwicklung von wenig rothen Dämpfen gelöst, und dann theilweise von Wasser gefällt. Ein ganz vortreffliches Lösungsmittel der neuen Substanz ist die Essigsäure (1,040); sie gebraucht davon ungefähr so viel

wie vom kochenden Alkohol, und krystallisirt in regelmäfsigen Formen aus der sauren Flüssigkeit. Diese Lösung schmeckt unerträglich bitter. Mit Vortheil bedient man sich der Essigsäure, um die neue Substanz aus einem Gemenge von Fett und Wachs zu scheiden. Salzsäure wirkt unbedeutend auf sie; concentrirte Schwefelsäure färbt sie zuerst orangengelb, dann dunkelroth, und Wasser fällt sie aus dieser Lösung hell rostfarbig. Ueber Feuer schmilzt sie wie Wachs, bei stärkerer Erhitzung zerlegt sie sich nach Art anderer Pflanzenstoffe, ohne Ammoniakbildung. Sie verbrennt unter Rufsabsetzung, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen. Sowohl die geistige, als auch die essigsaure Lösung dieser Substanz wird weder vom salpetersauren Silber, noch essigsaurem Bleioxyd verändert, auch die übrigen Metallsalze und Gallustinctur sind ohne Wirkung auf sie.

Der aufserordentliche bittere Geschmack dieser Substanz deutet gewifs auf grofse Wirkung derselben auf den thierischen Organismus. Buchner, der im Jahre 1826 die Columbowurzel untersuchte und nahe daran war, die neue Substanz zu entdecken, sagt: dafs 1 Gran eines mit Aether bereiteten, und durch Wasser vom Fette und Wachs befreieten trocknen Extracts, einem Kaninchen in die Wunde gebracht, den Tod hervorbrachte.

Da nun der Aether diese Substanz in Verbindung mit Fett, Wachs und einem durch Gallustinctur fällbaren gelben Extractivstoff auflöst, die nachherige Lösung derselben im Wasser durch den Extractivstoff vermittelt wird, so wäre die grofse Wirkung wohl nur allein der neuen Substanz zuzuschreiben. Es ist möglich, dafs die neue Substanz eine Anwendung in der Medicin fände, und für diesen Fall gebe ich folgende Bereitungsmethode: Die Columbowurzel wird 2—3 Mal mit Alkohol von (0,835) ausgezogen, der Auszug bis auf $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Flüssigkeit über Wasserbad abdestillirt, und dann diese einige Tage ruhig stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wer-

den durch ein kleines Sieb von der übrigen Flüssigkeit getrennt, gewaschen und mit wenig Alkohol und Thierkohle gekocht, worauf man sie sogleich rein erhält. Die übrige von den rohen Krystallen abgesonderte Flüssigkeit kann noch auf Krystalle benutzt werden. Man dampft sie im Wasserbade unter Zusatz von Thierkohle, Glaspulver oder sonstiger Mittel bis zur Trockne ein, pulvert das Extract, und zieht es einigemal mit Aether (0,725) aus. Die ätherischen Auszüge werden abdestillirt, den Rückstand überläfst man der Selbstverdunstung. Nach und nach krystallisirt Wachs, Fett und die neue Substanz heraus, welches Gemenge man mit Essigsäure heifs auszieht, um letztere zu gewinnen. Auf diese Weise habe ich eine Drachme der neuen Substanz aus 16 Unzen Wurzel erhalten.

Späterhin werde ich die Analyse der Columbowurzel bekannt machen, und dann ausführlicher über die Eigenschaft der neuen Substanz sprechen.

XI. *Bericht über Hrn. Leroux's Abhandlung über die chemische Analyse der Weidenrinde; von den HH. Gay-Lussac und Magendie, Berichterstatter.*

(Ann. de chim. et de phys. T. XLIII. p. 440.)

Im letzt verflossenen Juni (1829) wurden wir, Hr. Gay-Lussac und ich, von der Akademie beauftragt, eine Abhandlung des Hrn. Leroux zu prüfen und ihr einen Bericht über dieselbe abzustatten. Die Wichtigkeit der in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen, und die Untersuchungen, welche wir zur Prüfung der Richtigkeit derselben unternehmen mufsten, haben uns verhindert, unsern Bericht eher wie jetzt abzufassen. In der That handelte es sich um nichts weniger als darum, ob in einer

bei uns einheimischen Pflanze ein Stoff enthalten sey, welcher die Alkalien der Chinarinde ersetzen könne. Man wird daraus begreifen, mit welcher Aufmerksamkeit wir die Arbeit des Hrn. Leroux geprüft haben.

Seit den schönen und nützlichen Untersuchungen des Hrn. Sertürner über das Morphin, und den der HH. Pelletier und Caventou über das Chinin, Cinchonin, Strychnin u. s. w., haben sich viele Chemiker bemüht, aus den einigermafsen kräftigen Heilmitteln den besonderen Stoff, dem sie ihre Wirksamkeit verdanken, abzuscheiden. Diese Klasse von Arbeiten hat die Chemie mit mehreren neuen Stoffen, und die Heilkunde mit mehreren neuen Arzneimitteln bereichert.

Hr. Leroux, ein aufgeklärter Apotheker zu *Vitry-le-Français*, dem es bekannt war, dafs man die Weidenrinde mehr als einmal mit Nutzen als bittres und fiebervertreibendes Mittel angewandt hatte, wollte wissen, ob nicht die sonst werthlose Rinde, welche man von der Bachweide vor deren Benutzung abschält, einige dem Chinin und Cinchonin analoge Substanzen enthalte, und wirklich setzten ihn seine Analysen bald in den Stand, zwei, aus der Rinde von Salix Helix gezogene Producte an Einen von uns und bald darauf an die Akademie zu übersenden. Das eine, welches er für ein Pflanzenalkali hielt, nannte er *Salicin*, das andere *schwefelsaures Salicin*; von beiden gab Hr. Leroux an, dafs sie fiebervertreibende Wirkungen besäfsen.

Die Abhandlung zerfiel demnach in zwei Theile, einen chemischen und einen klinischen. Unsere Absicht bei Prüfung des ersteren Theiles war: zu wissen, ob die von Hrn. Leroux entdeckte Substanz wirklich ein neues Pflanzenalkali sey. Hr. Leroux, der im Juni 1829 nach Paris gekommen war, hat sich indefs mit uns überzeugt, dafs die Substanz, welche er unter dem Namen Salicin aus der Weidenrinde zog, nicht alkalisch ist, Säuren nicht auf merkliche Weise sättigt, und, statt sich mit Säuren

zu verbinden, sogar von diesen zersetzt und seiner Krystallisationsfähigkeit beraubt wird, daſs sie ferner keinen Stickstoff enthält, und demnach nicht unter die Pflanzenalkalien versetzt werden kann. Was die Substanz betrifft, welche Hr. Leroux unter dem Namen von *schwefelsaurem Salicin* an die Akademie gesandt hatte, so hat derselbe selbst eingesehen, daſs er sich durch einige Umstände seiner Analyse irre leiten lieſs, und daſs das angebliche Salz nicht existirt, was auch wir Commissäre bestätigt gefunden haben.

Die Substanz, welcher Hr. Leroux den Namen Salicin beigelegt hat, erscheint im Zustande der Reinheit unter der Gestalt von weiſsen, sehr zarten, perlmutterartig glänzenden Krystallen, ist im Wasser und Alkohol sehr löslich, im Aether aber nicht, schmeckt sehr bitter und riecht nach dem Aroma der Weidenrinde. Um sie zu erhalten, kocht man drei Pfund getrockneter und gepulverter Weidenrinde (von *Salix Helix*, *Desfontaines*) eine Stunde lang mit funfzehn Pfund Wasser, worin vier Unzen kohlensaures Kali aufgelöst sind, und schüttet dann zu der erkalteten Flüssigkeit zwei Pfund Bleiessig. Man läſst den Niederschlag sich setzen, filtrirt ihn ab, behandelt ihn mit Schwefelsäure, und fällt zuletzt das Blei durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Man sättigt hierauf den Ueberschuſs der Säure durch Kalk, filtrirt auf's Neue, dampft die Flüssigkeit ein, sättigt sie mit verdünnter Schwefelsäure, entfärbt sie durch Beinschwarz, filtrirt sie siedend und läſst sie anschieſsen; die Krystalle endlich läſst man zweimal umkrystallisiren, und trocknet sie dann an einem dunklen Ort. Dieſs Verfahren, welches Herr Leroux ohne Zweifel noch vereinfachen wird, giebt etwa 1 Unze Salicin. Wegen der beträchtlichen Verluste, die im Kleinen bei dem Beinschwarz und den Filtrationen stattfinden, wird man wohl bei Abscheidungen im Groſsen die doppelte Menge erhalten. Die Substanz hält sich übrigens in gut verstopften Gefäſsen, und zieht keine Feuchtigkeit an.

Nachdem wir uns von dem Daseyn des Salicins überzeugt, seine Eigenschaften und seine Bereitungsart richtig befunden hatten, mufsten wir uns noch vergewissern, ob diese Substanz wirklich fiebervertreibende Kraft besitze, und, wenn es der Fall sey, ob sie das Chinin ersetzen könne. Was den ersten Punkt, nämlich die fiebervertreibende Kraft, betrifft, so hat sich der Eine von uns seit dem Juni 1829 durch Versuche bei intermittirenden Fiebern verschiedener Art überzeugt, dafs das Salicin schon in nicht sehr grofser Dosis Fieberanfälle hemmt. Der Berichterstatter hat Fieber nach drei Dosen Salicin, jede von sechs Gran, ausbleiben sehen; viele Aerzte geben das schwefelsaure Chinin in eben so grofsen Dosen; allein es ist nicht blofs ihre eigene Erfahrung, nach welcher die Commissäre das Salicin für ein gutes fieberwidriges Mittel erklären. Diese Substanz ist von Hrn. Miquel im *Hôpital de la Charité* (*Gazette de Santé* 2. Jan. 1830), und von den HH. Husson und Bally im *Hôtel de Dieu* zu Versuchen angewandt worden. Mehrere Aerzte haben uns eine Anzahl von Beobachtungen mitgetheilt, nach welchen die fiebervertreibende Kraft des Salicins nicht mehr in Zweifel gezogen werden kann; wir erwähnen nur Hrn. Girardin in Paris, Hrn. Cagnon in Vitry u. s. w. Wir bemerken noch, dafs überhaupt alle diese Aerzte nicht mehr als 24 bis 30 Gran Salicin, also sehr nahe die Dosis des schwefelsauren Chinins, gaben, um die Fieberanfälle, wie auch ihr Typus war, vollständig zu vertreiben.

Demnach hat Hr. Leroux in der Rinde der Salix Helix einen krystallisirbaren Stoff entdeckt, der unwiderleglich die fiebervertreibende Kraft in einem Grade besitzt, der ihn dem schwefelsauren Chinin nahe stellt, und diese Entdeckung ist ohne Widerrede eine der interessantesten, die seit mehreren Jahren in der Therapie gemacht worden ist.

---

image
not
available

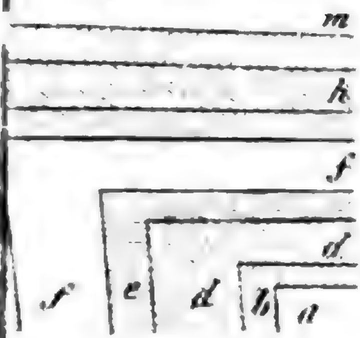


Fig. 2
m
h
f
d
f
e
d
b
a

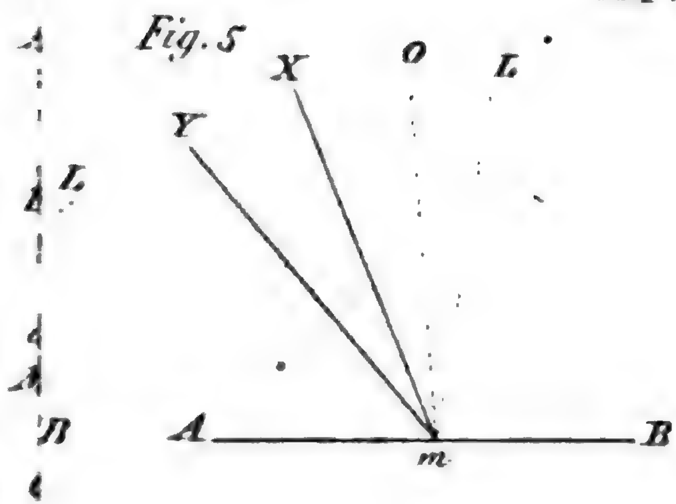


Fig. 5
X
O
L
Y
A
B
m

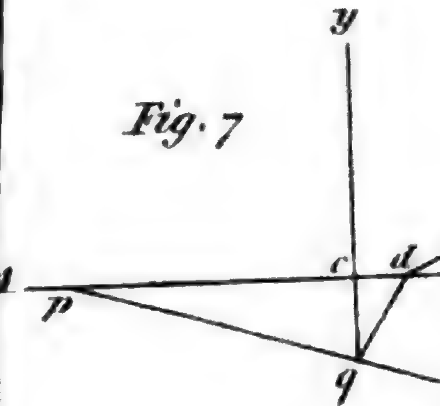


Fig. 7
y
c
d
p
q

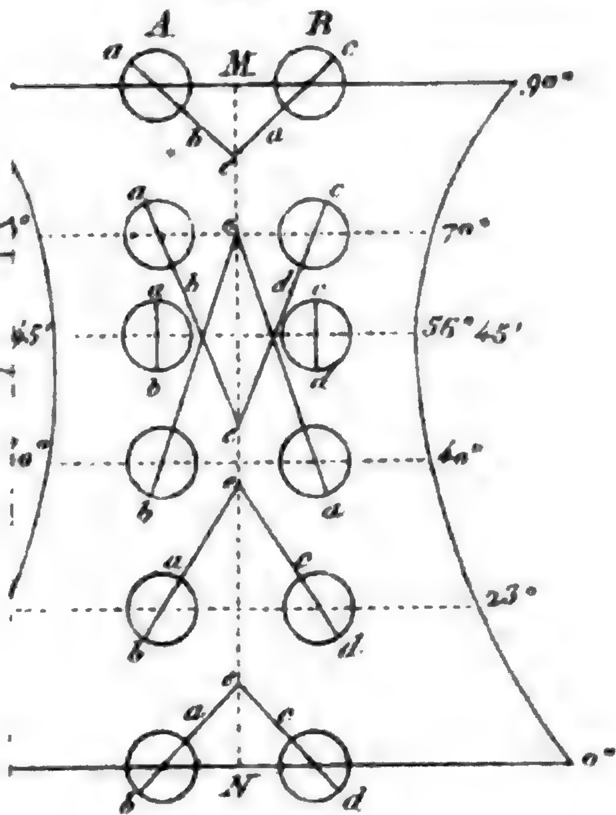


Fig. 9
A
B
M
90°
70°
56° 45'
40°
23°
N
0°

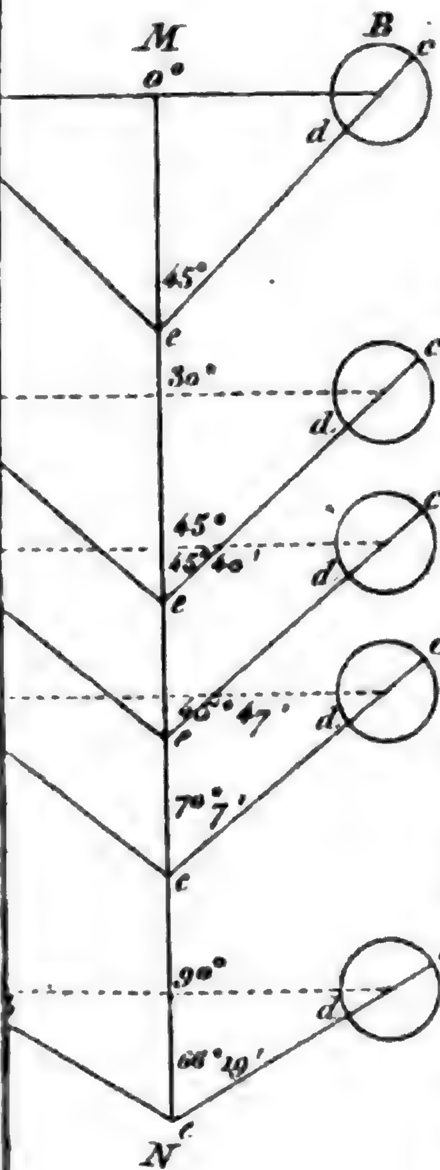


Fig. 11
M
B
0°
45°
30°
45°
90°
N

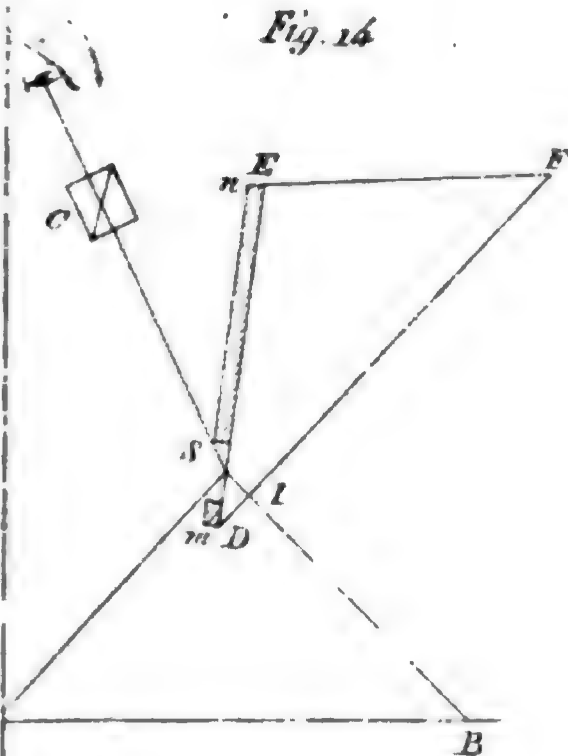


Fig. 14
E
F
C
S
D
B

XII. *Ueber das Salicin; von den HH.* Pelouze *und* Jules Gay-Lussac.

Das Salicin ist im Zustande der Reinheit ein völlig weifser, in prismatischen Nadeln krystallisirter Körper, der sehr bitter und etwas nach dem Aroma der Weidenrinde schmeckt, 100 Th. Wasser von 19°,5 C. lösen 5,6 Th. Salicin; in der Wärme ist seine Löslichkeit gröfser, und in der Siedhitze scheint es sich in allen Verhältnissen im Wasser zu lösen. Es löst sich auch in Alkohol, aber durchaus nicht in Aether und Terpenthinöl. Concentrirte Schwefelsäure ertheilt ihm eine sehr schöne rothe Farbe, ähnlich der des doppelt chromsauren Kali's. Salz- und Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf. Galläpfel, Gallerte, neutrales und basisch-essigsaures Blei, Alaun und Brechweinstein fällen seine Auflösung nicht. Kalkwasser sättigt es beim Kochen nicht; es löst auch Bleioxyd nicht auf. Einige Grade über 100° C. schmilzt es, ohne Wasser zu verlieren, und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei einer etwas über seinen Schmelzpunkt getriebenen Hitze wird es zeisiggelb, und zugleich spröde, wie Harz.

Mit Kupferoxyd in einem luftleeren Apparat verbrannt, gab es ein ganz von Kali absorbirbares Gas. Nach dem Mittel zweier sorgfältiger Analysen besteht das Salicin aus:

Kohlenstoff . .	=55,491	. . 2 At. *)
Wasserstoff . .	8,184	. . 4 —
Sauerstoff . . .	36,325	. . 1 —
	100,000.	

entsprechend einer Verbindung von 2 Vol. ölbildendem Gase und 1 Vol. Sauerstoffgas (*Annal. de chim. et de phys. T.* 44. *p.* 220.).

*) Nach Berzelius's Atomgewichten. *P.*

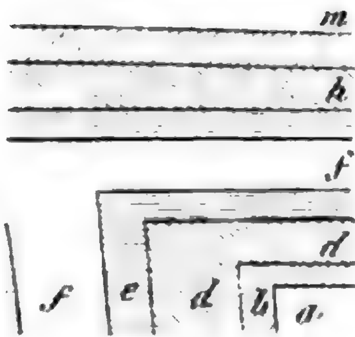


Fig. 2

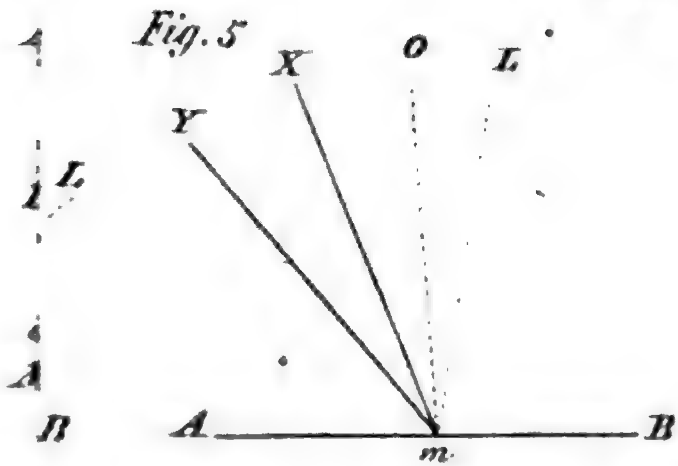


Fig. 5

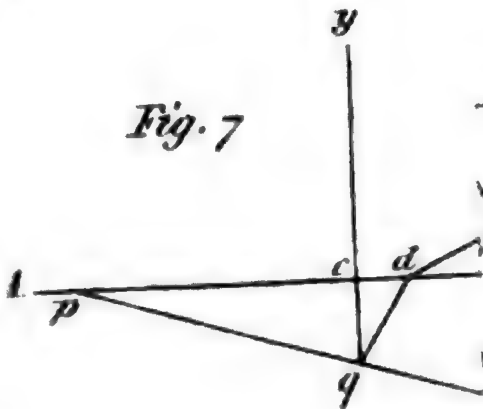


Fig. 7

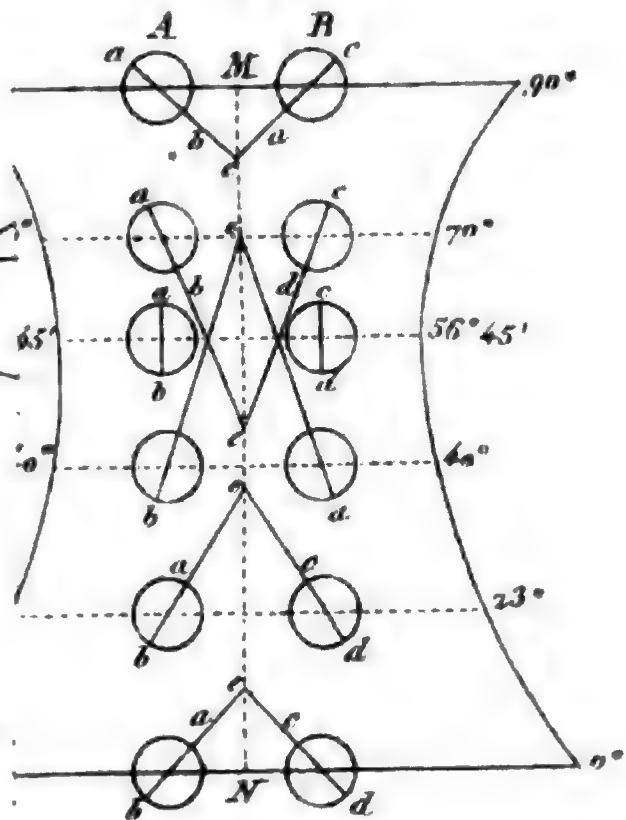


Fig. 9

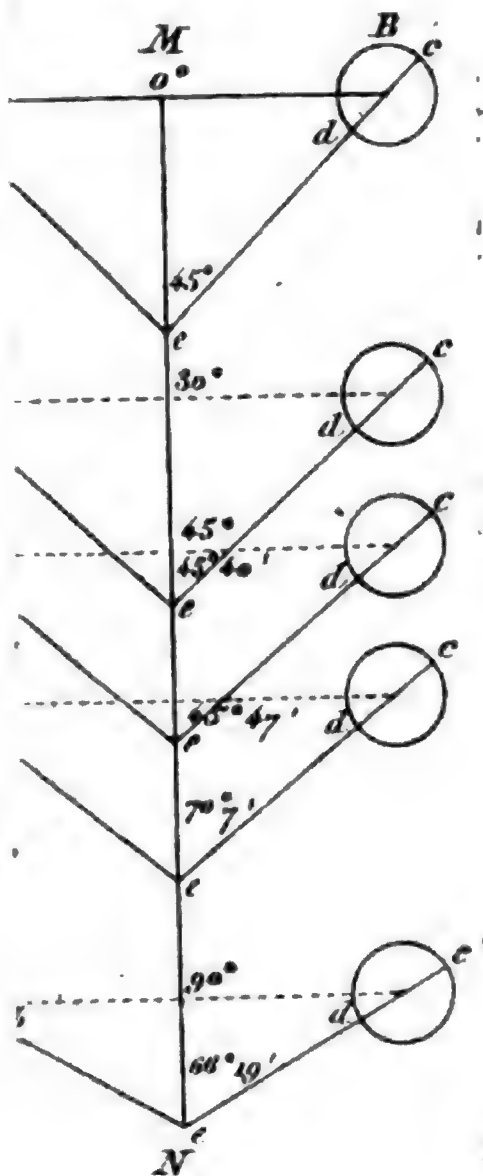


Fig. 11

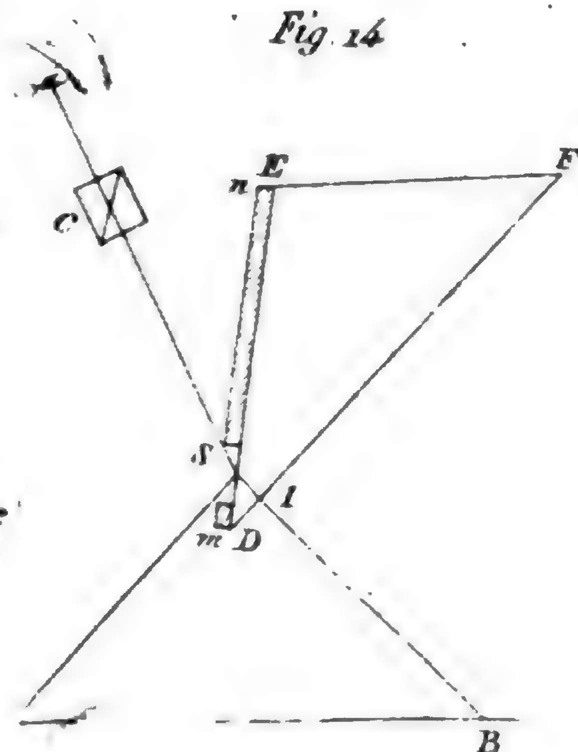


Fig. 14

image
not
available

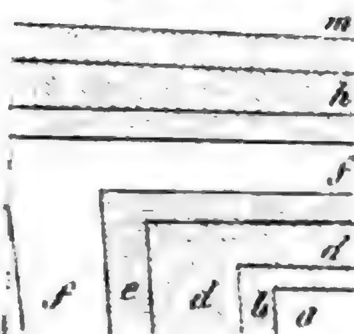


Fig. 2
m
h
f
d
f
e
d
b
a

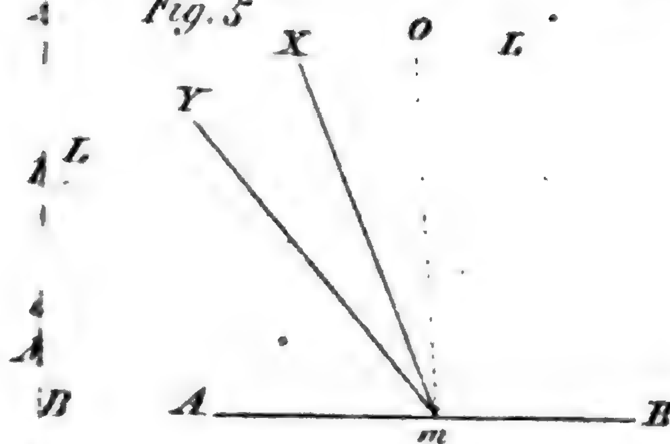


Fig. 5
X
O
L
Y
A
B
m

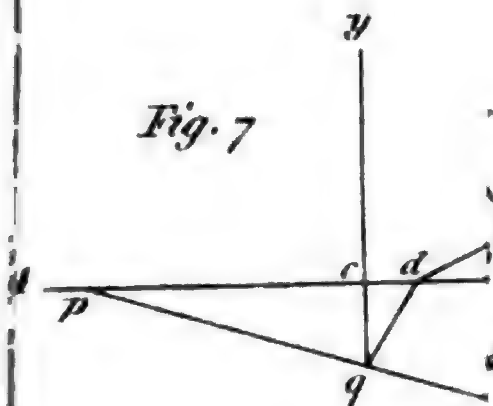


Fig. 7
y
c
d
p
q

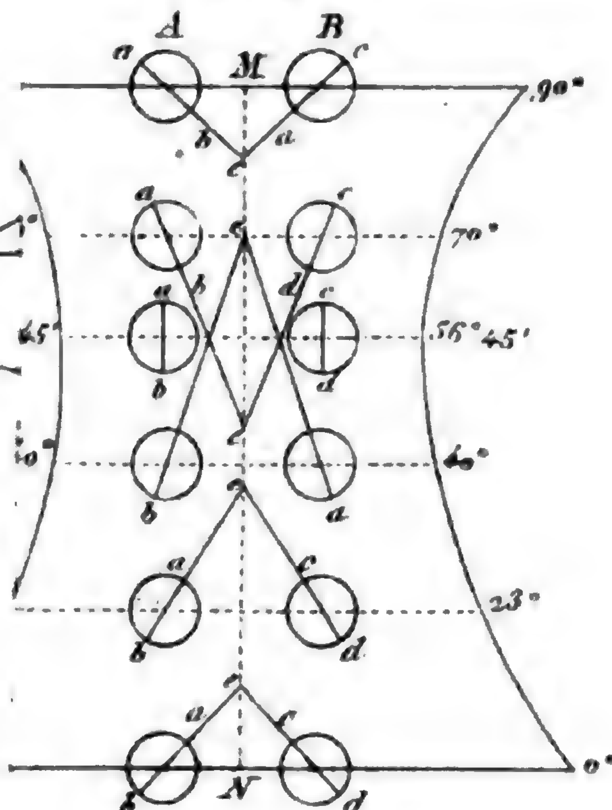


Fig. 9
A
B
M
90°
70°
56° 45'
45°
23°
0°
N

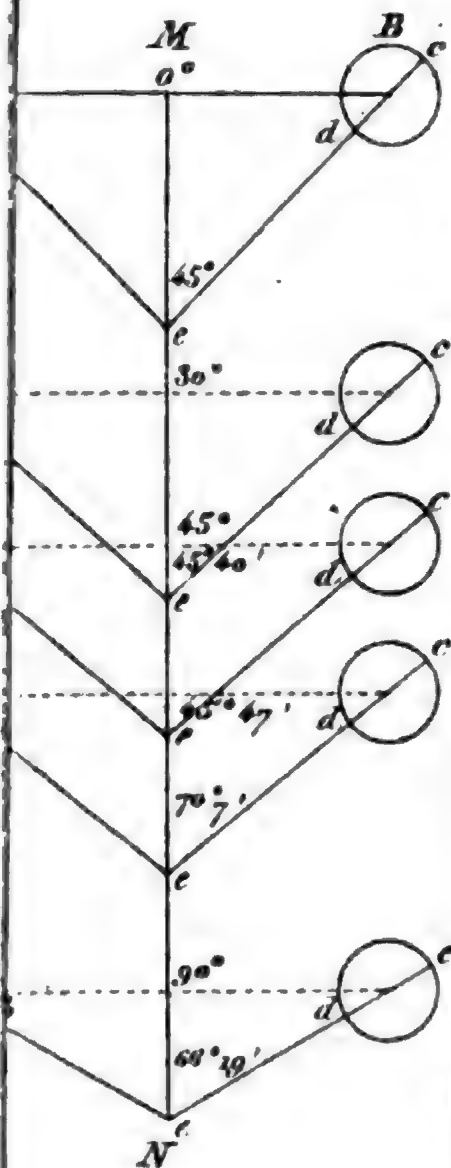


Fig. 11
M
B
0°
45°
30°
45°
90°
68° 19'
N

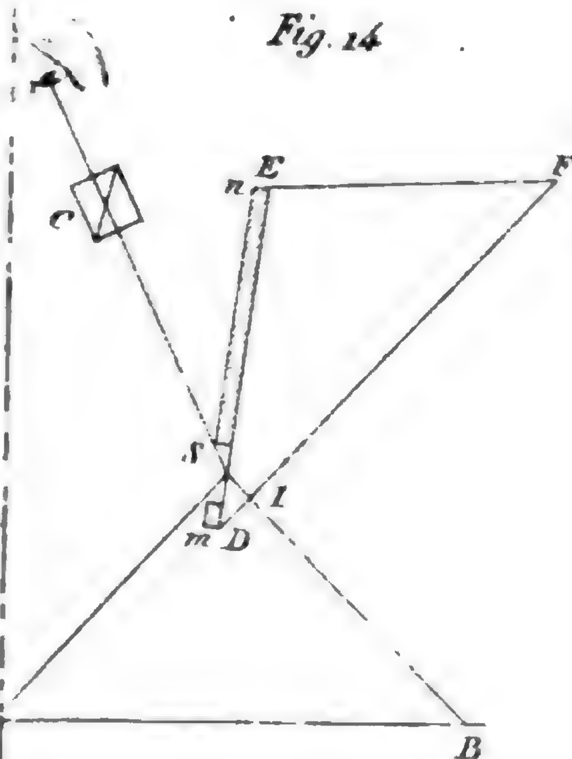
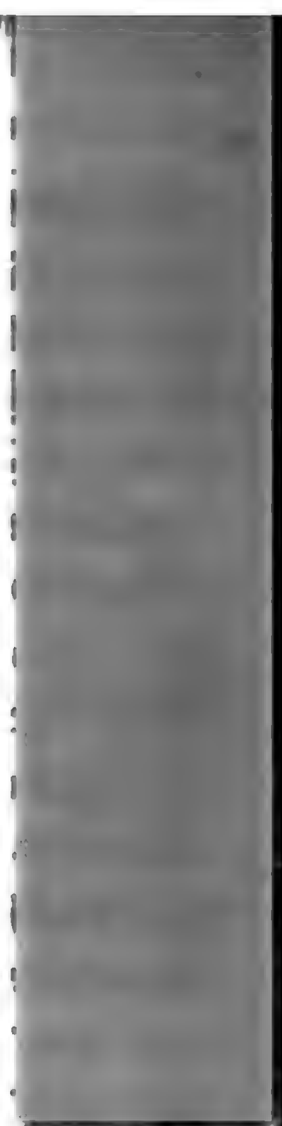


Fig. 14
E
F
n
C
S
I
m
D
B



ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, SIEBENTES STÜCK.

I. *Ueber die Zusammensetzung der Weinsäure und Traubensäure (John's Säure aus den Vogesen), über das Atomengewicht des Bleioxyds, nebst allgemeinen Bemerkungen über solche Körper, die gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Eigenschaften besitzen;*

von J. J. Berzelius.

(*Kongl. Vetensk. Acad. Handl.* 1830.)

Die Zusammensetzung der Weinsäure ist von Prout anders wie von mir angegeben worden. Ich hatte in ihr 5 Atome Sauerstoff, 4 Atome Kohle und 5 Atome Wasserstoff gefunden; wogegen Prout's Analyse nur 4 At., d. h. 2 Doppel-Atome von letzterem Elemente angiebt. Obgleich diefs Resultat eine Folge davon seyn könnte, dafs es Prout, welcher zwei Volumina Wasserstoff einem Atome gleich setzt, für ungereimt hält, $2\frac{1}{2}$ At. in der Säure anzunehmen, so ist doch die Genauigkeit dieses Chemikers zu wohl bekannt, als dafs ich nicht hätte mein Resultat für fehlerhaft halten sollen, zumal es bei meinem ersten Versuche zur Zerlegung organischer Körper erhalten wurde, bei welchem ich wahrscheinlich noch nicht achtsam genug auf die Entfernung des hygroskopischen

Wassers gewesen bin. Diefs hat mich veranlafst, die Analyse dieser Säure zu wiederholen.

Ich habe in der vorliegenden Abhandlung das bei meinen Versuchen angewandte Verfahren umständlich beschrieben, auch die Ergebnisse der unmittelbaren Wägung, aus denen das wissenschaftliche Resultat berechnet wurde, genau angegeben. Man hat in neuerer Zeit stark angefangen, diesen für die Beschreibung einer jeden Untersuchung so höchst wichtigen Punkt zu vernachlässigen, und, mit kurzer Andeutung der Methode, nur das wissenschaftliche Resultat anzugeben. Diefs kürzt zwar die Aufsätze bedeutend ab, und erleichtert den Zugang zu den Resultaten für jeden Leser, der sie nicht näher zu prüfen beabsichtigt. — Allein Derjenige, welcher seine etwaigen Zweifel zu heben wünscht, sieht sich dazu aller Mittel beraubt, und es bleibt ihm nur übrig, die Versuche zu wiederholen, wozu es aber oft an Zeit und Gelegenheit fehlt. — Eine detaillirte Beschreibung der Vorrichtungen, der befolgten Vorsichtsmafsregeln und der unmittelbar erhaltenen Resultate, hat den Zweck, den Leser so nahe wie möglich in die Lage zu versetzen, als wäre er bei den Versuchen zugegen und könnte selbst über sie sein Urtheil abgeben.

1) Weinsäure und Bleioxyd.

A. *Weinsaures Bleioxyd* und *dessen Analyse.* Weinsäure wurde in Wasser gelöst und in dasselbe eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd getröpfelt, bis der anfangs verschwindende Niederschlag bleibend zu werden anfing; es schlug sich eine Portion weinsteinsauren Bleioxyds nieder, mit welcher die Flüssigkeit zwölf Stunden lang digerirt wurde, wobei eine Portion dieses Salzes an der Innenseite des Glases krystallisirte. Auf diese Weise wird aus der Weinsäure der Hinterhalt von Schwefelsäure gefällt, so dafs, wenn man eine Portion der Flüssigkeit abfiltrirt und mit Salpetersäure versetzt, nicht die

geringste Trübung durch essigsauren Baryt darin hervorgebracht wird. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun, jedoch nicht bis zur Abscheidung aller Weinsäure, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag gewaschen und getrocknet, erstlich an trockner Luft in gewöhnlicher Temperatur, und dann bei 100° C., wobei er indefs nur eine Spur von Feuchtigkeit verlor. Bei 120° C. änderte sich sein Gewicht nicht mehr. Diese Umstände beweisen, dafs dieses Salz kein chemisch gebundenes Wasser enthält.

Die Analyse desselben stellte ich auf folgende Weise an. Das Salz wurde bei 100° C. in einem Luftstrom, welcher durch eine lange, mit geschmolzenem und gröblich gepülvertem Chlorcalcium gefüllte Röhre ging, getrocknet, darauf unter fortwährendem Hinüberleiten desselben Luftstroms bis zur gewöhnlichen Temperatur der Luft erkalten gelassen, und nun auf einem tarirten Uhrglase gewogen. Auf demselben Glase wurde es über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, und zwar so, dafs das Bleisalz in einem Punkte am Rande zu glimmen anfing, worauf dann die Hitze vermindert wurde, damit die Verbrennung von der angezündeten Stelle langsam fortschritt. Ohne diese Vorsichtsmafsregeln nimmt die Hitze bei der Verbrennung des Salzes leicht so zu, dafs die Masse lebhaft glühend wird und etwas Blei verdampft. Nach beendigter Verbrennung wurde die Masse, damit keine etwa unverbrannte Kohle zurückbleibe, bis zu anfangendem Glühen erhitzt, darauf erkalten gelassen und gewogen. Der gebrannte Rückstand ist ein Gemenge von Blei oder dessen Suboxyd mit Bleioxyd. Wenn man die Masse mit verdünnter Essigsäure übergiefst, löst sich zuerst Bleioxyd, und dann, wenn mehr Essigsäure hinzukommt, backt das zuvor pulverförmige Suboxyd zu einer zusammenhängenden Masse von reducirtem Blei zusammen; diese wurde gut mit Wasser ausgewaschen, im Wasserbad getrocknet und gewogen. Für 100 Th. reducir-

ten Bleies wurden 7,725 Th. als fortgegangener Sauerstoff zu dem Rückstand addirt.

Folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt die Resultate von 4 Analysen. Die letzte Angabe darin ist die Mittelzahl.

Verbrannte Menge.	Rückstand.	Metallisches Blei.	Hinzugefügter Sauerstoff.	Gesammter Rückstand.	Procentische Zusammensetzung.	
					Bleioxyd.	Weinsäure
2 Grm.	1,2120	0,5300	0,042488	1,25449	62,7245	37,2755
2 -	1,2025	0,6710	0,051835	1,25434	62,7170	37,2830
2 -	1,1945	0,7860	0,060720	1,25522	62,7610	37,2390
2,8873	1,7390	0,9465	0,073120	1,81212	62,7618	37,2382
8,8873				5,57617	62,7431	37,2569

Da das Atomengewicht des Bleioxyds 1394,5 ist, so ergiebt sich das der Weinsäure aus der Proportion 62,7431 : 37,2569 = 1394,5 : 828,05. Nach meiner Analyse der Weinsäure sollte das Atomengewicht derselben seyn: 836,949; nach der von Prout dagegen: 830,709. Die letztere Zahl stimmt also besser mit der Analyse des weinsauren Bleioxyds. Es würde auch kein fernerer Beweis für deren Richtigkeit nöthig gewesen seyn, wenn nicht die Analyse der Traubensäure, des Vergleiches mit der Weinsäure halber, zu einer neuen Untersuchung der letzteren aufgefordert hätte.

B. *Analyse der Weinsäure.* Der Gang der Analyse war folgender. Ein Gramm wasserfreien weinsauren Bleioxyds wurde mit 20 Grm. feingeriebenen und frisch zuvor geglühten Kupferoxyds vermischt. In eine an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre wurde ein Gemenge von 0,5 Grm. geschmolzenen und gepülverten chlorsauren Kali's und 1 Grm. Kupferoxyd eingelegt, dann erstlich das Gemenge von Kupferoxyd und Bleisalz, und endlich noch eine $1\frac{1}{2}$ Zoll hohe Schicht Kupferoxyd darauf geschüttet. Durch die ganze Länge der Röhre bis zum Boden wurde ein dünner, kurz vorher geglühter Ku-

pferdraht eingeschoben, so dafs er $1\frac{1}{2}$ Linien aus der Kupferoxyd-Masse herausragte; dann wurde die Röhre ausgezogen und zugerichtet, wie es aus älteren Beschreibungen bekannt ist. Das hygroskopische Wasser wurde nach Gay-Lussac's Methode fortgenommen, dadurch, dafs ich die Röhre, ihrer ganzen Länge nach, in einen Blechcylinder stellte, worin Wasser fortwährend im Sieden erhalten wurde, sie dann durch eine Kautschuckröhre mit der Luftpumpe verband, auspumpte, neue Luft, die durch eine mit grobgepülvertem und geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre gegangen war, eintreten liefs, und diese Operation 15 Mal hinter einander wiederholte. Der Kupferdraht hat den Zweck, bei dem Auspumpen der Luft das Auflüften und Herausblasen der Masse in der Röhre zu verhindern, indem er den Zusammenhang der Masse aufhebt und der Luft dadurch einen Ausgang verschafft. — Das unten in die Röhre eingelegte chlorsaure Kali dient bekanntlich dazu, mittelst des Sauerstoffgases die letzte Spur von Kohlensäure aus der Röhre und dem Gasleitungs-Apparat auszutreiben.

Die Verbrennung, welche im Uebrigen mit den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln angestellt wurde, gab 0,101 Grammen Wasser und 0,4975 Grm. Kohlensäure, absorbirt von kaustischem Kali. Berechnet man, von der Formel $H^4 C^4 O^5$ ausgehend, die Menge beider Stoffe, welche man erhalten müfste, so erhält man für Wasser 0,10109, und für die Kohlensäure 0,49692. Die Uebereinstimmung ist mithin vollkommen. Die Weinsäure besteht demnach also in 100 Th. aus:

Wasserstoff	3,0045
Kohle	36,8060
Sauerstoff	60,1895
	100,0000.

Ihr Atomgewicht ist mithin 830,709. Die Abweichung dieses Atomengewichts von dem aus der Analyse des weinsauren Bleioxyds hergeleiteten 828,05, nämlich

2,654, ist zwar nicht bedeutend; indeſs, da sie zu Gunsten der Hypothese, daſs die Atomengewichte der Körper gerade Multipla vom Doppel-Atomgewicht des Wasserstoffs seyen, ausgelegt werden könnte, so kann ein Versuch, sie zu erklären, nicht für überflüssig gehalten werden, zumal, nach dieser Hypothese, das Atomengewicht der Weinsäure nur 825 oder das 65fache des vom Wasserstoff beträgt. Es liegt in der Natur der beim weinsauren Bleioxyd angewandten Berechnungsweise, daſs, wenn das Atomengewicht des Bleioxyds fehlerhaft ist, auch das darnach berechnete Atom der Weinsäure unrichtig wird, nämlich zu leicht, wenn das des Bleioxyds zu leicht ist, und umgekehrt. Dieſs veranlaſste mich zum dritten Male eine Reihe von Versuchen zur Prüfung des Atomgewichts vom Bleioxyd zu unternehmen.

C. *Abermalige Versuche über das Atomengewicht des Blei's und seines Oxyds.* Die Reduction eines Metalloxyds durch Wasserstoffgas scheint ein so einfacher Versuch zur Bestimmung des Atomgewichts eines Metalls zu seyn, daſs man wohl glauben könnte, die erhaltenen Resultate wären auch zur Entscheidung der Frage, ob das Atomgewicht des Metalls ein Multiplum von Wasserstoff sey, hinlänglich genau; allein je mehr man sich der äuſsersten Genauigkeit nähert, je schwieriger sind auch die letzten Hindernisse, die sich deren Erreichung entgegenstellen, zu überwältigen. Schon der Umstand, daſs es wenige der zu analysirenden Körper giebt, die von aller Einmengung oder von den Stoffen, aus deren Verbindungen sie abgeschieden wurden, vollkommen frei sind, ist oft nicht weniger schwierig, als die Anstellung einer genauen Analyse an sich.

Ich war der Meinung, daſs krystallisirtes salpetersaures Bleioxyd, welches im Platintiegel bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure geglüht worden ist, ein vollkommen reines Bleioxyd geben würde; allein als dieses Oxyd mit Wasserstoffgas reducirt, und das Blei

in Salpetersäure aufgelöst wurde, blieben bleifarbene Schuppen zurück, die sich als metallisches Platin ergaben. Die Quantität desselben war zwar sehr gering, allein, wenn man sich auf das Resultat bis zur letzten Ziffer verlassen will, mufs auch die geringste Einmengung vermieden werden. Auch Gold und Silber, als Tiegel genommen, werden oxydirt und mit dem Bleioxyd verbunden, sogar, wenn man das Salz in kleinen Portionen in die zuvor glühend gemachten Tiegel einträgt; auch ist das so erhaltene Bleioxyd stärker mit dem fremden Metall verunreinigt, als wenn das Glühen in einem Platintiegel geschieht. Diefs veranlafste mich, kohlensaures Blei anzuwenden, theils aus essigsaurem, theils aus salpetersaurem Bleioxyd gefällt, und zwar, um jede Einmengung des hiezu angewandten kohlensauren Natrons zu verhüten, nicht bis zur vollständigen Zerlegung des Salzes; allein, ungeachtet der vollkommnen Auswaschung des Niederschlags, schwankte in beiden Fällen das durch die Reduction erhaltene Atomgewicht von 1303,5 bis 1306, und als das Blei mit reinem Wasser übergossen wurde, fand sich kohlensaures Natron darin. Kohlensaures Ammoniak, als Fällmittel angewandt, würde zwar diesen Uebelstand nicht mit sich geführt haben; allein, theils ist es schwer, falls man nicht besondere Sorgfalt anwendet, dasselbe frei von aller Spur von Chlorammonium und schwefelsaurem Ammoniak zu erhalten, theils auch kann, beim Ausglühen des Oxyds, der Wasserstoff des Ammoniaks ein wenig Suboxyd erzeugen, welches nicht sichtbar ist, aber das Resultat merklich ändert.

Auf folgende Weise glaube ich ist es mir geglückt, ein ganz reines Bleioxyd zu erhalten. Salpetersaures Bleioxyd wurde in einem Platintiegel geglüht, bis nur Bleioxyd übrig war, dann zu Pulver gerieben, und einige Stunden lang mit seinem doppelten Gewicht an neutralem salpetersauren Bleioxyd und mit Wasser digerirt, dann wurde die Flüssigkeit abgegossen. Das Bleioxyd,

welches in halb-salpetersaures Bleioxyd ($\dot{P}b^2 \ddot{\ddot{N}}$) verwandelt war, wurde nun in siedendem Wasser gelöst, die Lösung kochendheifs filtrirt und dem Erkalten überlassen, wobei das Salz in feinen schuppigen Krystallen anschofs. Diese wurden gesammelt, gewaschen, zu einem zusammenhängenden Klumpen geprefst und getrocknet. Die Mutterlauge von diesen Krystallen enthält ein noch basischeres Salz, welches beim Vermischen mit einer Lösung des neutralen Salzes niederfällt, wozu für diesen Versuch die zu Anfange dieser Operation abgegossene Flüssigkeit angewandt wurde. Der neue Niederschlag, welcher pulverförmig war, wurde auf ein Filtrum gebracht, und, nachdem er sich ausgetröpfelt hatte, noch feucht mit ihm ein Platintiegel eine halbe Linie dick inwendig ausgestrichen. Dieser Beschlag safs, nachdem er getrocknet war, sehr fest im Tiegel. Da dieses basische Salz bei der zu seiner vollständigen Zersetzung erforderlichen Temperatur nicht schmilzt, so bildet sich auf diese Weise ein Tiegel von Bleioxyd, welcher zwar an seiner Berührungsfläche mit dem Platin platinhaltig wird, aber diesen Platingehalt nicht dem Innern mittheilt. In den so ausgefütterten Tiegel wurde das basische Salz gelegt, in einzelnen Stücken, damit es nach beendigtem Glühen, ohne Vermengung mit dem Oxyd vom Beschlage, herausgenommen werden konnte. Beim Brennen wurde der Tiegel in einen noch gröfseren bedeckten Tiegel gestellt, und letzterer zwischen Kohlen bis zum Rothglühen erhitzt, bei welcher Temperatur das Bleioxyd nicht schmilzt. Man sieht sehr leicht, wenn das Bleisalz vollständig zersetzt ist, denn es verwandelt sich erst in Mennige, welche in der Glühhitze fast schwarz aussieht, und von der man auch den letzten Punkt deutlich erkennen kann. Nachdem diese verschwunden ist, wird die Hitze noch eine gute halbe Stunde lang unterhalten, und dann der Tiegel herausgenommen. Das erhaltene Oxyd war schön

citronengelb und haftete nicht im Mindesten mit dem Beschlag zusammen. Er besafs noch den Schimmer der zersetzten Krystallschuppen. Es löste sich in verdünnter Essigsäure, ohne im geringsten seine Farbe zu ändern oder einen Rückstand zu hinterlassen, zum Beweis, dafs es keine Mennige enthielt. Die Lösung wurde auch nicht von salpetersaurem Silberoxyd getrübt.

Als man das Oxyd in Salpetersäure löste, mit Schwefelsäure fällte, die filtrirte saure Flüssigkeit abdunstete und die Schwefelsäure fortrauchen liefs, blieb schwefelsaures Bleioxyd zurück, aus welchem Wasser keine Spur eines Kupfersalzes auszog, und das Wasser wurde vom kaustischen Ammoniak weder gefärbt noch gefällt. Das aus dem Oxyd mit Wasserstoff reducirte Blei löst sich ohne Rückstand in Salpetersäure. Das Oxyd war also rein.

Das Oxyd wurde, in Stücken, nicht in Pulver, in eine aus einer Barometerröhre geblasenen Glaskugel gebracht und in dieser gewogen. Um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, wurde die Kugel über der Weingeistlampe erhitzt, bis das Oxyd eine dunkel orangerothe Farbe angenommen hatte, dann ein Strom wasserfreier Luft durch dieselbe geleitet und hiemit bis zum Erkalten fortgefahren, worauf die Lampe ausgelöscht wurde. Das Oxyd hatte nun seine frühere citronengelbe Farbe wieder angenommen, zum Beweis, dafs keine Mennige gebildet worden, wozu auch überdiefs die Temperatur nicht hoch genug war. Das auf diese Weise bereitete Oxyd ist ungemein wenig hygroskopisch, so dafs 13 bis 14 Grane höchstens 1½ bis 2 Milligrm. Feuchtigkeit enthielten.

Das Wasserstoffgas wurde mittelst destillirten Zinks und Schwefelsäure entwickelt, erstlich durch eine Auflösung von Bleioxyd in kaustischem Kali geleitet, und dann in eine Röhre, welche grob gepülvertes Kalihydrat enthielt. Beim Anfange der Operation, und bis ungefähr zwei Drittel reducirt waren, wurde die Temperatur nicht

so hoch gesteigert, dafs die Kugel am Boden glühte. Wenn diese Vorsicht aufser Acht gelassen wird, vereinigt sich eine Portion Bleioxyd mit dem Glase und wird nachher nicht reducirt. Aus diesem Grunde auch wurde das Oxyd in Stücken eingelegt, welche das Glas nur in wenigen Punkten berührten, und zwischen einander dem Wasserstoffgase freien Spielraum darboten. Die erste Einwirkung des Wasserstoffgases besteht darin, dafs es das Oxyd in Suboxyd verwandelt, wobei die Stücke dunkelgrau werden, übrigens ihre Form und Gröfse behalten, ungeachtet die Temperatur höher ist, als zum Schmelzen derselben erforderlich wäre, wenn diese grauen Stücke aus metallischem Blei beständen. Zuerst, wenn das Glas am Boden zu glühen anfängt, sieht man kleine Bleitropfen sich bilden, wobei die Stücke allmälig zusammensinken und sich hernach in flüssiges Blei verwandeln. Von den weiterhin analysirten Portionen Bleioxyd waren blofs zwei in einer und derselben Operation bereitet; jede der übrigen war für sich dargestellt, damit nicht ein Fehler in der Bereitung des Oxyds einen constanten Fehler in allen Analysen hervorbringe, was leicht geschehen kann, sobald man zu den verschiedenen Analysen ein zu demselben Male bereitetes Oxyd anwendet.

No	Bleioxyd in Grm.	Blei.	Sauerstoff.	Atomgew. des Blei's.	Blei in Procenten.	Sauerstoff in Procenten.
1	6,6155	6,1410	0,4745	1294,202	92,8275	7,1725
2	8,0450	7,4675	0,5775	1293,174	92,8222	7,1778
3	13,1465	12,2015	0,9420	1295,695	92,8346	7,1654
4	14,1830	13,1650	1,0180	1293,222	92,8224	7,1776
5	14,4870	13,4480	1,0390	1294,315	92,8201	7,1779
6	14,6260	13,5775	1,0485	1294,946	92,8314	7,1686
			Mittelzahl	1294,259	92,8277	7,1723

Diese Resultate, welche nicht ganz zwischen 1293 und 1296 schwanken, scheinen zu beweisen, dafs das Atomengewicht zwischen diesen beiden Zahlen liege. Die

Mittelzahl dieser neuen Versuche weicht so wenig von der bei meinen früheren Versuchen erhaltenen Zahl, nämlich 1294,489 ab, daſs ich es nicht für nöthig halte, die letztere zu ändern.

Wenn das Wasserstoffatom 12,5 wiegt, so müſste das Atomgewicht des Blei's, wäre es ein Multiplum dieser Zahl, entweder 1287,5 oder gerade 1300 seyn. Und wenn eine dieser Zahlen die wahre wäre, so hätten, wie mir scheint, auch meine Resultate um dieselbe oscilliren müssen, statt dessen sie, wie man gesehen, um eine Zahl oscillirten, die zwischen den beiden eben genannten liegt.

Nehmen wir inzwischen das Bleiatom zu 1300 an, wie es gewöhnlich von Denen geschieht, welche alle Atomengewichte zu Multiplis vom Doppelatom des Wasserstoffs machen, diese nehmen auch das Atomengewicht der Kohle zu 75 an, wonach das der Weinsäure zu 825 wird. Das Atomengewicht des weinsauren Bleioxyds würde dann 2225. Nach den vorhin angeführten Versuchen ist dasselbe 2225,207, kommt also dieser Zahl sehr nahe, und zwar weil das Atomgewicht der Kohle ersetzt, was dem des Blei's abgeht. Die Analyse des weinsauren Bleioxyds muſs demnach natürlicherweise entscheiden, welche dieser Ansichten der Wahrheit am nächsten kommt, denn das weinsaure Bleioxyd enthält:

	nach meiner Atomenzahl.	nach der Atomenzahl, die ein Multiplum von der des Wasserstoffs ist.
Bleioxyd	62,668	62,913
Weinsäure	37,338	37,087

Das Mittelresultat der Analysen weicht in der Menge des Bleioxyds von beiden ab, allein von dem ersten nur um 0,00075, dagegen von dem letzteren um eine drittehalb gröſsere Zahl, nämlich um 0,0017, so daſs die Abweichung schon auf eine Ziffer fällt, welche in dem Resultate einer einigermaſsen guten Analyse constant seyn muſs, nämlich auf die, welche die Tausendstel der analysirten

Quantität ausdrückt. Es mufs demnach für höchst wahrscheinlich, wenn nicht gar bewiesen, angesehen werden, dafs das Atomengewicht des Bleioxyds kleiner als 1400, und das der Weinsäure gröfser als 825 ist. Worin die Abweichung der nach meiner Atomenzahl berechneten Zusammensetzung des weinsauren Bleioxyds ihren Grund habe, ist nicht leicht zu entscheiden, ungeachtet sie erst bei einer Ziffer eintritt, auf welche schon gewöhnlich die Beobachtungsfehler Einflufs haben. Da kein Atomgewicht als absolut richtig angesehen werden kann, so kann jene Abweichung von einem Fehler in allen herrühren. Versucht man, nach der Analyse des weinsauren Bleioxyds, aus dem Atomgewicht der Weinsäure das des Bleioxyds zu berechnen, so findet man dasselbe =1298,97.

Als ich über die Umstände nachdachte, welche oben bei dem analytischen Verfahren das Atomgewicht des Blei's um eine so geringe Gröfse constant zu leicht gemacht haben könnten, fiel es mir ein, dafs das Bleioxyd, so bereitet, wie ich es anwandte, gemäfs der Eigenschaft poröser Körper vielleicht in den von der Salpetersäure hinterlassenen Zwischenräumen wohl Luft condensirt haben möchte, da sie nur das doppelte Volumen des Oxyds zu betragen brauchte, um eine solche Aenderung in dem Resultate hervorzubringen.

Ich drückte deshalb 5 Grm. dieses Oxyds auf den Boden einer graduirten Röhre, füllte diese mit Quecksilber und kehrte sie in einer Quecksilberwanne um. Darauf brachte ich 4 Kubikcentimeter Wasser hinein; das Oxyd, welches darin niedersank, vermehrte das Volumen des Wassers nicht völlig um 4,6 K. C. Der vom Bleioxyd zuvor eingenommene Raum wurde um 0,6 K. C. vermindert. Der Rest war die zwischen dem Oxyd eingeschlossene Luft. Als zur Lösung des Bleioxyds etwas verdünnte Essigsäure hineingebracht wurde, entstand eine sehr schwache, aber fortdauernde Entwicklung von äufserst kleinen Luftblasen, welche langsam aufstiegen, und end-

lich, gesammelt, 1,1 Kubikcentimeter oder nahe das doppelte Volumen des Oxyds betrugen. Da indefs die Luftcapacität der hiebei angewandten Flüssigkeiten durch den darin gebildeten und aufgelösten Bleizucker bedeutend abgeändert worden seyn könnte, so läfst sich auf dieses Resultat kein grofses Gewicht legen, zumal die Luft meistens aus dem Wasser und der angewandten Säure herrühren kann.

Um dieses Resultat zu controlliren, gab ich einem Apparat, wie er gewöhnlich zur Reduction des Bleioxyds mit Wasserstoffgas benutzt wird, die Einrichtung, dafs er luftleer gemacht, und das Bleioxyd darin sowohl offen, als nach Auspumpung der Luft gewogen werden konnte. Der Apparat, als er für sich luftleer gemacht wurde, verlor 0,043 Grm., welche er bei Füllung mit Luft wieder gewann; nachdem 20,46 Grm. Bleioxyd darin eingewogen und er abermals luftleer gemacht worden, verlor er 0,040. Die drei Milligramme, welche der Apparat jetzt mehr wog, entsprechen genau der Gröfse, um welche diese Quantität Bleioxyd im Vacuo mehr als in der Luft wiegen mufs, wenn wir das specif. Gewicht des Bleioxyds zu 9,28 annehmen. Es ist also klar, dafs bei diesem Versuch keine bestimmbare Menge Luft in den Poren des Bleioxyds condensirt gefunden wurde, weil die Kugel abermals 0,043 an Gewicht verloren haben würde, wenn das Bleioxyd ein ihm gleiches Volumen Luft enthalten hätte, und 0,046, wenn dasselbe das doppelte Luftvolumen enthalten hätte.

Zu fernerem Beweis wurde eine Portion von dem so geprüften Oxyd in einem Platintiegel geschmolzen, und die geschmolzene Masse zur Reduction mit Wasserstoffgas angewandt. Das Resultat dieses Versuchs ist in der vorhergehenden Tafel unter No. 5. angeführt. Das reducirte Blei wurde indefs platinhaltig befunden, denn es liefs, bei Auflösung in sehr verdünnter Salpetersäure, 0,0045 Grm. metallischen Platins zurück. Als die saure

Auflösung mit Blei gesättigt wurde, fiel kein Platin mehr nieder, zum Beweis, daſs die Salpetersäure nichts von demselben gelöst hatte. Wenn das Platin als Oxydul im Bleioxyd vorhanden war, so bleibt das in der Tafel angeführte Resultat ganz ungeändert; war es aber als Oxyd zugegen, so wird das Atomengewicht: 1294,79, folglich nur um ein sehr Geringes gröſser. Die Ursache zu dieser Abweichung scheint also nicht in dem Atomgewicht des Bleioxyds zu liegen.

Nimmt man an, das Atomgewieht des Bleioxyds sey 1387,5, was der Versuch doch bestimmt zu widersprechen scheint, und das der Weinsäure sey 825, so wird die Zusammensetzung des weinsauren Bleioxyds: 62,712 Bleioxyd und 37,288 Weinsäure, welches also näher mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt.

Alle Versuche zur Bestimmung des Atomengewichts der Kohle haben dasselbe gröſser als 75 gegeben. Als ich die Zahl 75,33, welche ich bei meinen ersten Versuchen gefunden hatte, auf die von mir angestellten Analysen organischer Stoffe anwenden wollte, entstand immer ein Verlust im Resultat. Als ich dagegen das von Dulong und mir gemeinschaftlich bestimmte Atomengewicht 76,426 anwandte, so stimmten die gefundenen Mengen von Kohlensäure ganz gut mit dem berechneten Verhältniſs. Daraus scheint also hervorzugehen, daſs das Atom der Weinsäure gröſser ist als 825, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil in dieser Zahl das Atomengewicht der Kohle zu klein angenommen ist.

Nach den bis jetzt angeführten Versuchen, die Hypothese über die Wasserstoffmultipla für widerlegt zu halten, würde eine unzulängliche Bekanntschaft mit der Schwierigkeit der Anstellung einer ganz genauen Analyse verrathen; allein da sich kein natürlicher Grund für diese Hypothese einsehen läſst, und da sie ihre Stütze hauptsächlich darin hat, daſs, zur Zeit ihrer Entstehung, eine groſse Menge von Analysen keine solche Genauigkeit

besafs, als dafs die Vergröfserung oder Verminderung der gefundenen Zahl auf ein gerades Multiplum vom Atomgewicht des Wasserstoffs aufserhalb der Gränzen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler gefallen wäre: so sind wir zu dem Schlufs berechtigt, dafs diese Hypothese bis jetzt nicht oder wenigstens nicht hinlänglich von Thatsachen unterstützt wird, als dafs man sie für richtig halten sollte, wie es sehr viele Chemiker, besonders in England, bisher gethan haben.

2. Traubensäure.

Die Geschichte dieser bisher wenig bekannten Säure ist im Kurzen diese. Eine Person in Thann, einer kleinen Stadt im Wasgau, welche sich mit der fabrikmäfsigen Bereitung der Weinsäure beschäftigte, fand, dafs mit der gewöhnlichen Weinsänre eine Portion einer anderen Säure anschofs, welche weniger löslich war als die Weinsäure. Er hielt sie für Oxalsäure, und suchte sie als solche in den Handel zu bringen. Die erste wissenschaftliche Untersuchung derselben gab John im J. 1819 (dessen *Handwörterbuch der Chemie*, Bd. IV. S. 125.), wobei er die Bemerkung machte, dafs sie weder Weinsäure noch Oxalsäure sey. Er nannte sie *Säure aus den Vogesen.* Gay-Lussac, welcher Thann im J. 1826 besuchte und von dem Fabrikanten daselbst die nämliche Säure bekam, stellte einige Versuche über sie an *), aus denen er den Schlufs zog, dafs sie keine Weinsäure sey, obgleich ihre Sättigungscapacität nur um einige Tausendstel von der der Weinsäure abweiche. Die Untersuchungen, welche Gay-Lussac bei dieser Gelegenheit über die Zusammensetzung und das allgemeine Verhalten dieser Säure anzustellen verspricht, sind bis jetzt noch nicht bekannt gemacht. Kurz hernach unternahm Walchner **) einige Versuche mit dieser Säure, welche er späterhin auf einen grofsen Theil ihrer Salze ausdehnte, und

*) *Journal de chimie médicale*, *Dec.* 1826, *p.* 589.

**) Schweigger's Journal, XLVIII S. 238.

in L. Gmelin's *Handbuch der theoretischen Chemie*, 3. Aufl. Bd. 2. S. 53., mittheilte. Gmelin gab ihr den Namen *Traubensäure.*

Im Allgemeinen scheint man anzunehmen, daſs diese Säure den im Wasgau wachsenden Weintrauben angehöre; allein dieſs kann doch nicht richtig seyn, vielmehr ist sehr wahrscheinlich, daſs sie sich in jedem Traubensaft finde. Man erhält diese Säure sehr leicht, wenn man traubensäurehaltigen Weinstein genau mit kohlensaurem Natron sättigt, und den gröſsten Theil des dadurch gebildeten Doppelsalzes anschieſsen läſst; das weinsaure Doppelsalz scheidet sich dann ab, während das weit leichtlöslichere Salz der Traubensäure, welches auch nicht in solchen Krystallen wie das weinsaure Salz anschieſst, in der Mutterlauge zurückbleibt. Die Mutterlauge wird dann verdünnt, mit einem Bleioxyd- oder Kalksalz gefällt, und der Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der sauren Flüssigkeit schieſst zuerst Traubensäure und dann Weinsäure an. Die ungleiche Löslichkeit im Wasser, welche die erste Veranlassung zur Unterscheidung dieser Säuren gab, ist so groſs, daſs, während 2 Theile Weinsäure sich bei 15° C. in einem Theil Wasser lösen, zur Lösung von 1 Th. Traubensäure, nach Walchner, 5 Th. ser erforderlich sind.

Um die Sättigungscapacität der Traubensäure zu bestimmen, wurde traubensaures Bleioxyd bereitet, auf dieselbe Weise und mit Beachtung derselben Vorsichtsmaſsregel, welche bei dem weinsauren angegeben ist. Das traubensaure Bleioxyd ist in überschüssiger Säure weit löslicher als das weinsaure, und bekleidet die Innenseite des Glases gewöhnlich mit einer dünnen Krystallrinde. Eine gesättigte warme saure Flüssigkeit setzt es beim Erkalten in kleinen Krystallkörnern ab; das gefällte Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser, das krystallisirte giebt Wasser und decrepitirt sachte zu einem Mehle.

Der Rückstand von 2 Grm. traubensauren Bleioxyds, wel-

welches bei 100° C. getrocknet war, schwankte in den Analysen von 1,2545 bis 1,2555, und die Mittelzahl der einzelnen Resultate war der bei den Analysen des weinsauren Bleioxyds erhaltenen gleich. Ich halte es demnach für überflüssig, die Ziffern hier nochmals aufzustellen, da ich das Maximum und Minimum der Resultate bereits angegeben habe.

Die Verbrennung des traubensauren Bleioxyds geschah auf gleiche Weise wie die des weinsauren. Ein Grm. traubensauren Bleioxyds gab: 0,101 Grm. Wasser und 0,498 Grm. Kohlensäure; ganz dasselbe Resultat wurde bei einem zweiten Versuch erhalten.

Das Resultat dieses Versuches zeigt also, dafs die Traubensäure nicht nur dasselbe Atomengewicht, sondern auch dieselbe procentische und atomistische Zusammensetzung wie die Weinsäure besitzt, und dafs sie uns mit einem neuen Beispiel der unerwarteten Erscheinung bereichert, dafs es Körper giebt, die aus einer gleichen Anzahl derselben einfachen Atome zusammengesetzt sind, aber dennoch ungleiche Eigenschaften besitzen.

Jemehr sich das Daseyn solcher Körper bestätigt, desto wichtiger wird es, die Verschiedenartigkeit ihrer Eigenschaften und der Form ihrer krystallisirten Verbindungen kennen zu lernen.

Die *krystallisirte Traubensäure* schien mir besonders geeignet, eine bestimmte Verschiedenheit in den Eigenschaften und in der Form an den Tag zu legen, weil sie eine andere Krystallform hat als die Weinsäure, und in der Wärme verwittert, was die Weinsäure nicht thut. Die Traubensäure wurde zu feinem Pulver gerieben und 24 Stunden lang bei 18° C. in trockner Luft gelassen; darauf wurden 100 Th. von derselben abgewogen und bei 100° C. in einem Strom wasserfreier Luft getrocknet. Sie verloren dabei 10,63 Th. Wasser, und dieser Verlust nahm durch längere Erhitzung nicht mehr zu. Da dieses Resultat nicht mit der Sättigungscapacität der Säure

übereinstimmte, so wurde es wahrscheinlich, dafs die krystallisirte Traubensäure 2 At. Wasser enthalte. Es wurde eine andere Portion von dem lufttrocknen Pulver mit ihrem dreifachen Gewicht an frisch geglühtem, feingeriebenem Bleioxyd gemengt, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und im Wasserbade eingetrocknet. Sie hatte 0,195 verloren. Da aber dieser Verlust noch nicht dem richtigen Wassergehalt entsprach, so wurde sie auf's Neue mit Wasser angerührt und eingetrocknet; jetzt hatte sie wieder an Gewicht gewonnen, so dafs der Verlust nur 0,165 betrug. Ich schlofs daraus, dafs ein basisches Bleisalz mit Krystallwasser gebildet worden war, und setzte deshalb das Gemenge einer Temperatur aus, die höher war als 100° C., die aber doch noch lange nicht das Salz zu zersetzen, oder eine auf derselben Sandcapelle danebenstehende Portion Traubensäure zu schmelzen vermochte. Nach Verlauf einer Viertelstunde hatte nun die Masse 0,2135 vom Gewicht der angewandten Traubensäure an Wasser verloren, und dieser Verlust zeigte sich nicht vermehrt, nachdem die Masse drei volle Stunden in derselben Temperatur erhalten worden war. Durch diesen Verlust ist bewiesen, dafs die Traubensäure 2 Atome Wasser enthält, von denen einer beim Verwittern in der Wärme fortgeht, der andere aber erst durch eine stärkere Basis ausgetrieben wird.

Wenn wir für die Traubensäure dasselbe Symbol wie für die Weinsäure gebrauchen, nämlich $\bar{T}$, weil es durchaus dieselbe Anzahl derselben elementaren Atome bezeichnet, so besteht $\bar{T}\dot{H}^2$, der Rechnung nach, aus 78,694 Th. wasserfreier Säure und 21,306 Th. Wasser, von welchen letzteren 10,653 beim Verwittern fortgehen. Es ist hieraus klar, dafs über die Verschiedenheit zwischen der Krystallform der Traubensäure und Weinsäure nichts geschlossen werden kann, da die erste ein Atom Wasser mehr enthält als die letztere.

Die Traubensäure giebt *ein saures Salz mit Kali,*

eben so schwerlöslich wie der Cremor Tartari. Wie dieser enthält es ein Atom Krystallwasser. Seine Schwerlöslichkeit im Wasser und die geringe Menge von Säure, welche mir zu Gebote stand, haben mir nicht erlaubt, sie in so regelmäfsigen Krystallen zu erhalten, um etwas über deren Form auszumachen, welche jedoch von der des sauren weinsauren Kali's abzuweichen scheint. Die Weinsäure giebt bekanntlich mit Kali und Natron ein Doppelsalz, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es in grofsen regelmäfsigen Krystallen anschiefst. Die Traubensäure giebt kein solches Salz. Auch bei freiwilliger Verdunstung gesteht die allmälig eindickende Lösung zu einer verworrenen Salzmasse, von welcher ich nicht einmal weifs, ob sie ein Doppelsalz oder ein Gemenge von beiden Salzen ist.

Wenn *saures traubensaures Kali* mit *reinem Antimonoxyd* gesättigt wird, so entsteht ein Doppelsalz, welches dem Tartarus antimonialis analog, aber in seiner Krystallform von diesem verschieden ist. Ich habe es zuweilen in Rhomboëdern, zuweilen in vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis und einer ganz stumpfen vierflächigen Zuschärfung erhalten. Es ist bekannt, dafs das saure weinsaure Kali, mit Antimonoxyd gesättigt, zwei verschiedene Salze giebt, von denen das eine krystallisirt, das andere aber, nach Herausnahme der Krystalle, zu einer farblosen, durchsichtigen, gummiähnlichen Masse eintrocknet, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht ist. Auch die Traubensäure giebt zwei Salze; aber das zuletzt anschiefsende bildet kleine, zarte, kurze, leichte Krystallnadeln, in welche sich bei freiwilliger Verdunstung die ganze Mutterlauge verwandelt; an der Sonne getrocknet, werden diese Nadeln endlich milchweifs. Dasselbe ist der Fall mit dem gummiähnlichen weinsauren Salze, in welchem man nicht selten Spuren der eben erwähnten Nadeln sieht, wahrscheinlich von eingemengtem traubensaurem Salz herrührend.

Die *Kalksalze* beider Säuren bieten, wie Gay-Lussac gezeigt hat, die leichtst wahrnehmbaren Verschiedenheiten dar. Das traubensaure ist viel schwerlöslicher als das weinsaure, aber dennoch haben beide dieselbe Zusammensetzung, enthalten beide 4 Atome chemisch gebundenes Wasser. Das weinsaure Salz enthält 21,765 Procent Kalkerde, das traubensaure, bei 20° C. in einem Strom wasserfreier Luft getrocknet, hinterläfst nach gänzlicher Zerstörung der Säure im Feuer 21,775 Procent Kalkerde, welche sich ohne alles Aufbrausen in Salzsäure löst. Vermischt man eine Lösung von Gyps in Wasser mit ein wenig Traubensäure, so wird die Flüssigkeit nach einer Stunde getrübt, und nach 24 Stunden ist der gröfste Theil ihres Kalkgehalts als traubensaurer Kalk niedergeschlagen. Die Weinsäure bewirkt keine Trübung. Wenn man weinsauren und traubensauren Kalk, jeden für sich, in ein wenig verdünnter Salzsäure auflöst, und diese Lösung mit kaustischem Ammoniak sättigt, so fällt der traubensaure Kalk sogleich oder nach wenigen Augenblicken als eine weifse undurchsichtige, halb krystallinische Masse nieder; der weinsaure Kalk dagegen wird nicht gefällt, die Flüssigkeit müfste denn sehr concentrirt seyn, allein nach einer Weile beginnen klare Krystallpunkte auf dem Glase anzuschiefsen, welche allmälig zu erkennbaren Quadratoctaëdern anschiefsen. Diefs ist eine sehr zuverlässige Weise, diese Säuren zu erkennen, sobald man eine derselben in einer Flüssigkeit hat. Löst man traubensauren Kalk in Salzsäure, und überläfst die Flüssigkeit einer freiwilligen Verdunstung, so schiefst Traubensäure in Krystallen an; wenn sie aber in der Wärme verdunstet wird, so geht die meiste Säure fort, und Wasser läfst traubensauren Kalk ungelöst, wenn der Rückstand damit übergossen wird.

Walchner hat bemerkt, dafs die Traubensäure eine grofse Neigung besitzt, die edlen Metalle in reducirter Form zu fällen. Dieselbe Eigenschaft besitzt aber

auch die Weinsäure, sobald man nicht deren Doppelsalz von Kali und Natron in der Flüssigkeit hat. Löst man weinsaures Silberoxyd in kaustischem Ammoniak und verdunstet diese Lösung, so fällt metallisches Silber nieder, kohlensaures Ammoniak geht fort, und ein etwas gelb gefärbtes weinsaures Ammoniak bleibt zurück. Dasselbe geschieht mit der Traubensäure. Allein die Weinsäure hat eine so grofse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, dafs, wenn man weinsaures Kali mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, der Niederschlag weinsaures Silberoxyd-Kali ist, welcher sich in kaustischem Ammoniak löst, und daraus in Krystallen anschiefst, wenn das Ammoniak verdunstet.

Die Hauptsache in dieser Untersuchung, nächst einem bestimmten chemischen Unterschied zwischen der Trauben- und Weinsäure, ist: auszumitteln, wie weit die entsprechenden Verbindungen dieser Säuren mit andern Körpern isomorph oder heteromorph sind. Ungeachtet ich bisher einige Versuche angestellt habe, welche zu beweisen scheinen, dafs sie heteromorph sind, so besitze ich doch in dieser Art von Untersuchung eine zu geringe Erfahrung, als dafs ich diefs mit aller, in einem so wichtigen Falle nöthigen Bestimmtheit angeben könnte, und ich überlasse daher die Entscheidung anderen Personen, die sich mehr als ich mit diesem Gegenstande beschäftigen. Es läfst sich voraussehen, dafs, gleich wie wir bereits isomorphe Körper zusammengesetzt aus einer gleichen Anzahl verschiedenartiger und auf gleiche Weise mit einander vereinigter Elemente besitzen, wir auch eine Klasse von heteromorphen Körpern erhalten werden, worin eine gleiche Anzahl der nämlichen Elemente auf eine ungleiche Weise mit einander verbunden sind.

3. Allgemeine Bemerkungen hinsichtlich der Körper, welche gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Eigenschaften besitzen.

Um mit Leichtigkeit über diese Körper reden zu können, mufs man eine allgemeine Benennung für dieselben haben; und diese nimmt man am besten, wie mir scheint, aus dem Griechischen, als der gewöhnlichen Wurzel der wissenschaftlichen Terminologieen. Ich habe geglaubt zwischen den Benennungen: homosynthetische und isomerische Körper wählen zu müssen. Die erste ist aus *ὁμὸς*, gleich, und *συνϑετὸς*, zusammengesetzt, gebildet, die letztere von *ἰσομερὴς* hat dieselbe Bedeutung, obgleich sie nur eigentlich so viel sagt als aus gleichen Theilen zusammengesetzt. Die letztere hat in Bezug auf Kürze und Wohlklang den Vorzug, und deshalb glaubte ich sie annehmen zu müssen.

Unter *isomerischen Körpern* verstehe ich also solche, welche, bei gleicher chemischen Zusammensetzung und gleichem Atomengewicht, ungleiche Eigenschaften besitzen. Es giebt noch eine andere Art Körper, welche, bei gleicher procentischen Zusammensetzung, ungleiche Atomengewichte besitzen, die meistentheils Multipla von einander sind; von dieser Art ist der Kohlenwasserstoff, $\dot{C}H$, welcher, wenn anders die Analysen die erforderliche Zuverlässigkeit besitzen, bildet: 1) ölbildendes Gas, 2) ein anderes leicht zu Oel condensirbares Gas, mit doppelt so grofsem Atomengewicht wie das erstere, und 3) einen oder mehrere krystallisirte Körper. Diese schliefse ich nicht mit ein, da sie noch besser studirt werden müssen, und dann wahrscheinlich einen besonderen Collectivnamen erfordern.

Obgleich man schon seit einigen Jahren an den zwei verschiedenen, aus einem Atome Zinn und zwei Atomen Sauerstoff zusammengesetzten Oxyden, so wie an der Knallsäure und cyanigen Säure, wohl bestätigte Beispiele von isomerischen Körpern besafs, so mufs man doch die

Abhandlung Clarke's über die Verschiedenheiten zwischen dem gewöhnlichen und dem geglühten phosphorsauren Natron, seinem Pyrophosphat, als die erste Veranlassung zum näheren Studium dieser Körper betrachten. Die Traubensäure ist gerade zu rechter Zeit gekommen, um hievon eine fernere Entwicklung und Bestätigung zu geben.

Es ist nicht genug, dergleichen Körpern einen Collectivnamen zu geben, sie müssen auch ihren speciellen haben. Die Terminologie sich allmälig ausbilden lassen, wie es der Zufall giebt, hieſse die Gelegenheit zur Einführung einer folgerichtigen wissenschaftlichen Sprache vorübergehen zu lassen, um erst nach der Verwirrung, welche die Planlosigkeit der gewählten Namen veranlaſst hat, darauf zurückzukommen. Ich will die Benennung der Phosphorsäure zum Beispiel nehmen. Man hat angefangen die Phosphorsäure, welche durch unmittelbare Vereinigung ihrer beiden Bestandtheile entsteht, Pyrophosphorsäure zu nennen, und behält den einfachen Namen Phosphorsäure für eine Modification derselben, welche, so weit wir wissen, nicht ohne Mitwirkung eines dritten Körpers, wie z. B. Wasser, Salpetersäure oder eines ähnlichen, zu Stande kommen kann. Der einfache wissenschaftliche Name müſste wohl für die unmittelbar aus den Bestandtheilen entstehende Verbindung aufbewahrt bleiben, und der Beiname der mittelbar gebildeten Modification gegeben werden. Wenn wir voraussetzen, daſs es nur zwei isomerische Verbindungen von jeder Gattung giebt, was, obgleich wir nicht mehrere kennen, wohl nicht als ausgemacht zu betrachten ist, so können sie in den Nomenclaturen, denen das Lateinische zum Grunde liegt, durch Zusatz einer Partikel zu dem Namen unterschieden werden; dazu kann man mit Recht das griechische Wort παρὰ anwenden, weil es sagt, daſs der Name eine Abweichung von dem einfachen Wort, mit dem *para* verbunden ist, bedeutet, z. B. *paradoxon.*

Wenn man die durch Glühen entstehende Phosphorsäure *acidum phosphoricum* und deren Salze *phosphate* nennt, so kann man die vom Wasser modificirte Säure *acidum paraphosphoricum* und deren Salze *paraphosphate* heifsen. Auf gleiche Weise können wir die Traubensäure *acidum paratartaricum* und deren Salze *paratartrates* nennen. Eins der Zinnoxyde, z. B. das aus der Lösung des flüchtigen Chlorids durch Kali gefällt, kann man *Oxydum parastannicum* nennen, und deren Salze z. B. *sulfas parastannicus etc.* Einige Willkührlichkeit mufs freilich in dieser Benennung dadurch entstehen, dafs es nicht immer leicht ist zu bestimmen, welcher von beiden Modificationen der einfache Name gegeben werden mufs.

In den Nomenclaturen, die das Gothische zur Wurzel haben, ist die Benennung nicht so leicht. Ich weifs für jetzt kein besseres Mittel, als die eine Modification *verändert* zu nennen; um indefs Mifsverständnissen vorzubeugen und einen bestimmten technischen Ausdruck zu gebrauchen, will ich *acidum paraphosphoricum* durch metamorphe Phosphorsäure, und den Namen ihrer Salze durch metamorphe phosphorsaure Salze übersetzen. In Zukunft wird man sicher bessere und leichter zu gebrauchende Benennungen auffinden.

Da eine chemische Formel nicht anders ist als der einfache Ausdruck der Gewichtsverhältnisse, so können die isomerischen Körper gleicher Art durch dieselbe Formel bezeichnet werden.

Vermuthlich ist die Zahl der Körper, welche isomerische Verbindungen geben, ziemlich grofs, ungeachtet sie bisher nicht beachtet worden sind. Ich habe ein Paar Mal gesehen, dafs basisches phosphorsaures Talk-Ammoniak, wenn es in einem Platintiegel anfangs zur Vertreibung des Ammoniaks gelinde erhitzt und darauf stark geglüht wurde, das Phänomen des Erglühens zeigte, wie ich es zuerst bei verschiedenen antimonsauren Salzen beobachtete, und welches man auch bei der Zirconerde, beim

Chromoxyd, Eisenoxyd, Kohleneisen u. s. w. wahrnimmt. Beim phosphorsauren Salze konnte ich es nicht nach Belieben hervorbringen, und daher kann ich die zu seiner Entstehung erforderlichen Umstände nicht angeben; indeſs ist es schon genug, daſs es sich zuweilen einstellt. Es scheint den Uebergang aus einer isomerischen Modification in eine andere zu bezeichnen, weil das Paraphosphat, welches in den Tiegel gelegt wurde, nach dem Erglühen in Phosphat verwandelt ist. Es geht hieraus hervor, daſs alle Körper, welche dieses Phänomen erleiden, in eine andere isomerische Modification übergehen, obgleich daraus noch nicht folgt, daſs dieser Uebergang jederzeit von einem Feuerphänomen begleitet wird, zumal wir wissen, daſs eine chemische Verbindung oft mit Feuererscheinung verknüpft ist, die in einer groſsen Zahl von Fällen ohne dieses Phänomen zu Stande kommt. Es ist ferner wahrscheinlich, daſs die schnellen und bleibenden Veränderungen, welche verschiedene Körper beim Erhitzen in Flüssigkeiten erleiden, indem sie dabei, wie z. B. das Eiweiſs, der Farbstoff des Bluts und der Faserstoff, aus dem löslichen und in den unlöslichen Zustand übergehen, auf einem ähnlichen Uebergang aus einer isomerischen Modification in eine andere beruhen. Dagegen scheint die Dimorphie verschiedener Salze, da sie nur eine mechanische und mit dem Auflösen ganz verschwindende Verschiedenheit ist, nicht hieher zu gehören.

Eine sehr wichtige, aber noch nicht zu beantwortende Frage ist die: Giebt es auch für die Elemente einen ähnlichen doppelten Zustand? — Wenn diese Idee, von einer Seite betrachtet, auch keine groſse Wahrscheinlichkeit hat, so kann man doch auf der andern Seite als Grund zu dieser Frage anführen: den verschiedenen Zustand der Kohle im Diamant und im Graphit; die Verschiedenheit des Platins, je nachdem es auf nassem Wege aus seinen Salzen durch Alkohol reducirt oder durch Glü-

hen des Platinsalmiaks erhalten worden ist; die Verschiedenartigkeit mehrerer Metalle, z. B. des Eisens, je nachdem sie bei einer niederen oder einer höheren Temperatur durch Wasserstoffgas reducirt worden sind; der ungleiche Zustand des Titans und Tantals, wenn sie durch Kalium reducirt und durch Wasser von diesem befreit worden sind, oder wenn man sie in höherer Temperatur durch Kohle reducirt hat; die ungleiche Brennbarkeit und Löslichkeit in Fluorwasserstoffsäure des Siliciums vor und nach dem Glühen, u. s. w. Wenn einerseits zugegeben werden mufs, dafs diese Verschiedenartigkeiten durch eine ungleiche Aggregation der kleinsten Körpertheilchen leicht zu erklären sind, so mufs man doch auch andererseits bedenken, dafs die Atome der einfachen Körper sich möglicherweise unter verschiedenen Umständen auf mehr als eine Weise zu regelmäfsigen Gestalten zusammenlegen können, und dafs eine Zusammenlegung auf diese oder jene Weise ein verschiedenes Verhalten zum Licht und eine verschiedene Neigung zur Verbindung mit anderen Körpern hervorbringen kann. — Aber diefs heifst fast zu viel vermuthen.

Folgende Körper gehören gegenwärtig bestimmt zu denen, die isomerische Modificationen besitzen.

1) *Zinnoxyd* und *Zinnchlorid* waren die ersten Körper, bei denen mit Sicherheit bei gleicher Zusammensetzung ungleiche chemische Eigenschaften nachgewiesen wurden. Ich habe in meinem Lehrbuche der Chemie ihre Verschiedenheiten umständlich angegeben; sie kamen zu unerwartet, als dafs sie einige Aufmerksamkeit hätten erregen sollen. Viele haben vielleicht auch geglaubt, es läge den Angaben ein Irrthum zum Grunde.

Bei der Titansäure hat Heinrich Rose analoge isomerische Modificationen aufgefunden.

2) *Cyanige Säure* und *Knallsäure* bilden das andere wohl erwiesene Beispiel; aber auch dieses hat in der Länge nur dahin geführt, dafs man sich bemühte, in

einigen der analytischen Versuche, welche veranlafsten diese Säuren als isomerisch zu betrachten, Fehler aufzusuchen, ohne doch dergleichen zu entdecken.

3) Die *Phosphorsäure* hat die Idee von einer gleichen Zusammensetzung mit ungleichen chemischen Eigenschaften zu gründen angefangen. Am bestimmtesten drückt sich hierüber Stromeyer aus; nach ihm liegt die Verschiedenheit nicht in dem Verhältnifs der Bestandtheile, »sondern in der ungleichen Weise, nach welcher sie verbunden sind, und in der ungleichen Condensation, welche sie erlitten haben« *).

Was die ungleiche Condensation betrifft, so kann sie wohl nur von den Phosphorsäuren selbst, und nicht von deren Bestandtheilen verstanden seyn. Dagegen hat Stromeyer die Begriffe über diese Erscheinung durch die von ihm angestellte Untersuchung sehr verdunkelt, da er aus ihr den Schlufs zieht, welchen wohl Wenige mit ihm theilen werden, dafs diese Säuren eine ungleiche Sättigungscapacität besitzen, deren Verhältnifs er durch die Menge von Silberoxyd ausdrückt, welche 100 Th. der geglühten und gewöhnlichen, d. h. metamorphen Säure sättigt, und für erstere 306,338 Th., für letztere 504,412 Theile beträgt. Gleichwohl ändert sich die Sättigungscapacität nicht, wenn das gewöhnliche oder metamorphe Natronsalz beim Glühen in das andere Salz übergeht. Ich habe überdiefs gegen die angeführten Mengen von Silberoxyd zu bemerken, dafs sie fehlerhaft sind, nicht nur in Bezug auf die Phosphorsäure, wenn man das von mir bestimmte Atomengewicht annimmt, sondern auch unter einander, so dafs beide nicht zu demselben Atomengewicht passen.

Was zunächst das gelbe phosphorsaure Silber betrifft, so habe ich dasselbe schon vor längerer Zeit genau analysirt **) und gefunden, dafs 100 Th. Phos-

*) Schweigger-Seidels Jahrbuch, Jan. 1830, S. 139.

**) *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, V. p.* 400.

phorsäure darin nur 488 Th. Silberoxyd aufnehmen; was auch dem Atomengewicht der Phosphorsäure entspricht, Stromeyer's Resultat ist das Mittel aus drei, nach verschiedenen Methoden angestellten Versuchen, bei denen der Silberoxydgehalt um ½ Proc. schwankt (von 83,183 bis 83,712 Proc.). So grofse Beobachtungsfehler sind gegenwärtig bei den chemischen Analysen nicht mehr zulässig, wenn diese so leicht wie im vorliegenden Fall anzustellen sind. Ich habe es demnach für ganz überflüssig gehalten, zur Bestätigung meiner älteren Analyse eine neue anzustellen; das gelbe phosphorsaure Silber ist $\dot{Ag}^3 \dddot{P}^2$.

Derselbe Einwurf läfst sich auch gegen Stromeyer's Analyse des von ihm pyrophosphorsaures Silber genannten Salzes machen, weil er von 100 Th. geglühtem phosphorsauren Natron, durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, bei einem Versuch 223,11 und bei einem andern 221,06 Th. phosphorsaures Silberoxyd bekam. Hier ist wieder ein Unterschied von ½ Procent in dem Resultate von Versuchen, die auf gleiche Weise angestellt wurden.

Da ich früher keine Gelegenheit gehabt, dieses Salz zu analysiren, so habe ich eine Untersuchung desselben angestellt, und dabei gefunden, dafs es nicht weniger als drei Verbindungen von geglühter Phosphorsäure mit Silberoxyd giebt, nämlich ein Biphosphat, ein Sesquiphosphat und ein Phosphat. Die beiden ersten werden, obwohl sehr träge, von reinem Wasser zersetzt, und man erhält leicht eine Einmengung von ihnen in dem neutralen Salze, wenn man sie nicht mit besonderer Vorsicht zu verhindern sucht.

Das *Biphosphat* fällt nieder, wenn man eine Lösung von geglühter Phosphorsäure im Wasser mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es wird beim Auswaschen mit kaltem Wasser so langsam zersetzt, dafs man alles salpetersaure Silberoxyd auszie-

hen kann, ohne dafs sich mehr als ein geringer Theil des Salzes zersetzt. Bei 100° C. wird es weich und halbflüssig, und bei einer noch etwas höheren Temperatur schmilzt es zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten gesteht, zerspringt und völlig wie Krystallglas aussieht. Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich 64,517 Th. Silberoxyd und 35,483 Th. Phosphorsäure. Wäre das Salz beim Auswaschen nicht zersetzt worden, so hätten erhalten werden müssen 61,932 Th. Silberoxyd und 38,068 Th. Phosphorsäure.

Das *Sesquiphosphat* erhält man, wenn man das Biphosphat noch feucht in siedendheifses Wasser bringt, wobei es nach wenigen Augenblicken zu einer terpenthinähnlichen, klebrigen, langfadigen, grauen Masse zusammenschmilzt. Bei diesem Zusammenschmelzen verwandelt es sich in Sesquiphosphat, allein in den inneren Theilen erhält sich noch etwas Biphosphat, welches wegen der Zähigkeit der Masse schwer von dem Wasser erweicht wird, und deshalb zurückbleibt. Nachdem es eine kurze Zeit in dem siedenheifsen Wasser verweilt hatte und darauf mit kaltem Wasser abgespült worden war, erhielt ich eine Masse, welche für sich weit schwerer schmolz wie unter warmen Wasser. Das geschmolzene Salz bestand aus 69,583 Th. Silberoxyd und 30,417 Th. Phosphorsäure. Ein vom Biphosphat völlig befreites Salz würde 70,933 Th. Basis und 29,067 Th. Säure enthalten. Bekanntlich giebt auch die Kalkerde ein ähnliches, terpenthinartiges, klebriges Sesquiphosphat.

Ich habe von den Analysen dieser Salze, welche durch Auflösung in Salpetersäure und Fällung des Silbers zu Chlorsilber geschahen, das Detail nicht angeführt, weil es nicht möglich ist, diese Salze in vollkommner Reinheit zu erhalten, weshalb denn auch die Resultate nur als eine Annäherung zu betrachten sind.

Neutrales phosphorsaures Silberoxyd erhält man, indem man eine Auflösung von geglühtem reinen krystal-

lisirten phosphorsauren Natron mit einer Auflösung von frisch zuvor in der Hitze geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd niederschlägt. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen, geschmolzen, wobei er ein trübes emailartiges Glas gab, zu Pulver gerieben und in diesem Zustand gewogen. Da Stromeyer bei seinen Versuchen das doppelte Atomgewicht des Chlors statt 442,65 zu 450 annimmt, und schon daraus eine Abweichung vom wahren Resultat entstehen mufs, so glaubte ich die Analyse so anstellen zu müssen, dafs dieser Grund zu einer Verschiedenheit wegfalle. Ich zersetzte deshalb das Silbersalz durch Glühen mit seinem doppelten Gewichte an verwittertem kohlensauren Natron, und zwar in einem Platintiegel, welcher zuvor mit einem trocknen Beschlage von kohlensaurem Natron ausgefüttert worden war, damit nicht das Silber mit dem Platin in Berührung komme und sich daran befestige. Nachdem der Tiegel eine halbe Stunde lang gelinde geglüht hatte, wurde er bis zum beginnenden Schmelzen des Salzes erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Salz in Wasser gelöst, und das metallische Silber mit Wasser ausgekocht, und darauf auf dem Filtrum mit siedendheifsem Wasser gewaschen. 7,645 Th. phosphorsaures Silberoxyd gaben 5,435 Th. Silber, entsprechend 5,8571 Th. Silberoxyd; 100 Th. des Salzes bestehen also aus 76,351 Oxyd und 23,649 Säure. Da dieses ein wenig mehr ist als 76,49, was man der Rechnung nach erhalten müfste, so wurde die durchgegangene Lösung von phosphorsaurem und kohlensaurem Natron mit Salzsäure gesättigt, wobei die Flüssigkeit opalisirte, zum Beweis, dafs sie noch eine geringe Menge Silber enthielt, die indefs zu klein war, als dafs sie sich mit Sicherheit hätte bestimmen lassen. Der Versuch ist indefs vollkommen hinreichend, zu beweisen, dafs dieses Silbersalz genau die Zusammensetzung besitzt, welche dem neutralen phosphorsauren Silberoxyd zukommt.

Als die saure Flüssigkeit, in welcher sich das Ses-

quiphosphat in der Wärme gebildet hatte, filtrirt und abgedunstet wurde, setzte sich aus ihr beim Verdunsten eine emailweifse krystallinische Kruste ab. Ich habe sie analysirt und gefunden, dafs auch sie neutrales phosphorsaures Silberoxyd ist. Die rückständige Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten einen dicken farblosen Syrup, meist aus Phosphorsäure bestehend, welcher bei Wiederauflösung in Wasser ein gelatinöses, aber nicht gelbes Silbersalz zurückliefs, das ich jedoch nicht analysirt habe.

Vermuthungsweise mufs ich hier anführen, dafs, obgleich von der Arseniksäure noch keine isomerische Verbindungen entdeckt worden sind, und die bisher bekannte in ihrem Verhalten zum Silberoxyd der metamorphen Phosphorsäure entspricht, es dennoch scheint, als deuteten bei der arsenigen Säure das ungleiche Ansehen und die ungleiche Löslichkeit in Wasser auf zwei verschiedene isomerische Modificationen.

4) Das *Cyan* soll nach Johnston's Versuchen *) in zwei isomerischen Modificationen erhalten werden können, von denen die eine das Cyangas ist, und die andere eine starre, schwarze, wie Kohle aussehende Masse, welche bei Zersetzung des Cyanquecksilbers im Destillationsgefäfse zurückbleibt.

5) In der organischen Natur findet sich wahrscheinlich auch eine grofse Menge isomerischer Körper. Die hier beschriebenen Weinsäuren sind wohl das erste genau constatirte Beispiel, allein im Kurzen wird man gewifs mehrere finden. So z. B. hat Prout gefunden, dafs krystallisirter Traubenzucker und Harnzucker genau dieselbe Zusammensetzung haben wie der Milchzucker. Beide enthalten Wasser, dessen Menge im Traubenzucker zwar nicht bekannt, aber wenn sie gleich ist mit der im Milchzucker, würde daraus folgen, dafs diese Körper zu denen gehören, welche ich isomerische genannt habe.

*) *Edinburg Journ. of Science N. S.*, *Juli* 1829, *p.* 119.

II. *Beitrag zur Beantwortung der Frage, ob Chlor, Jod und mehrere andere Metalloïde säuren- und basenbildende Körper wie der Sauerstoff seyen;*

von P. A. von Bonsdorff.

(*Vetensk. Acad. Handling. f.* 1830, *Pt.* 1. Fortsetzung der im Bd. 93. S. 267. abgebrochenen Abhandlung.)

Bevor ich zu der Reihe von Versuchen übergehe, welche ich weiterhin aus einander setzen werde, mag es mir erlaubt seyn, noch einige ergänzende Bemerkungen über verschiedene der Verbindungen vorauszuschicken, welche ich in dem früheren Theil meiner Abhandlung zwar beschrieben, aber späterhin Gelegenheit gehabt, noch näher zu untersuchen.

Unter den Chloro-Hydrargyriaten habe ich früher von der aus 1 Atom Kaliumchlorid und 2 Atomen Quecksilberchlorid bestehenden Verbindung gesagt, dafs sie in groben nadelförmigen Krystallen, zusammengewachsen zu sternförmigen Gruppen, anschiefse *). Ich habe späterhin gefunden, dafs eine wäfsrige Auflösung des genannten Salzes, welche man in einem etwas hohem Glase, dessen Ränder zur Verhinderung der Efflorescenz mit etwas Talg bestrichen sind, bei Sommerwärme verdunsten läfst, dünne oder plattgedrückte vierseitige Prismen giebt, an denen der Winkel zwischen der Basis und den Seitenflächen nur zwei bis drei Grad vom rechten Winkel abzuweichen scheint. Ich führe diefs besonders aus dem Grunde an, weil ich, wie man weiterhin sehen wird, eine andere Verbindung gefunden habe, die in derselben Form anschiefst, und die, obgleich ein anderes elektrone-

*) Poggendorff's Annalen, 1829, No. 9. S. 125.

negatives, oder, nach meiner Ansicht gesprochen, ein anderes säure- und basenbildendes Element enthaltend, doch eine vollkommen analoge Zusammensetzung besitzt, und daher nach allem, was sich an den dünnen, fast lamellenförmigen Krystallen dieses Salzes beobachten läfst, mit jenem isomorph ist.

In Bezug auf die Verbindung aus 5 At. Quecksilberchlorid und 1 At. Calciumchlorid verdient bemerkt zu werden, dafs wenn eine nicht vollkommen mit Quecksilberchlorid gesättigte Lösung von Calciumchlorid der freiwilligen Verdunstung bei warmer Winterluft überlassen wird, grofse Krystalle mit einer Menge Flächen anschiefsen, doch nicht so vollkommen ausgebildet, dafs die Gestalt mit Sicherheit erkannt werden könnte; einer der Hauptwinkel scheint 125° oder nahe so viel zu betragen. Da ich noch eine dritte Verbindung von den genannten Chloriden vermuthete, so analysirte ich diese Krystalle, erhielt aber dasselbe Resultat wie bei dem, in Octaëdern oder Tetraëdern nach dem angeführten Verhältnifs anschiefsenden Salz, nämlich 85,23 Quecksilberchlorid, 6,65 Calciumchlorid und 8,12 Wasser. Der gefundene Winkel von 125° kann daher nur einem Cubo-Octaëder angehören, der dritten Krystallform aus dem regelmäfsigen Systeme, welche dieses eigen genug und gerade nicht einfach zusammengesetzte Salz darbietet.

Was das *Chloro-Platinas Calcicus* betrifft, so mufs ich bemerken, dafs eine Lösung desselben, welche bei geringer Trockenheit der Luft einem sehr langsamen Verdunsten ausgesetzt war, dabei sehr deutliche rhombische Prismen mit Seitenwinkeln von 90° und einigen wenigen Graden, nebst einer nur unbedeutend schief angesetzten Endfläche gab. Ihr lockerer, fast pulverförmiger Zusammenhang läfst keine nähere Bestimmung zu, aber aller Vermuthung nach ist die Krystallform isomorph mit der des Strontiumsalzes, dessen rhombische Prismen, wie ich früher angeführt habe, einen Winkel von 93° in den

Seitenflächen bilden. Bestätigt wird diefs aufserdem durch die vollkommen analoge Zusammensetzung, wobei ich hinzusetzen mufs, dafs die früher von mir aus einer nicht in allen Theilen ganz sicheren Analyse hergeleitete Formel: $CaCl + PtCl^2 + 8Aq.$ *), durch eine neue Zerlegung des in prismatischen Krystallen angeschossenen Salzes mittelst der Reduction durch Wasserstoffgas vollkommen bestätigt worden ist.

Das gefundene und das daraus berechnete Resultat ist nämlich folgendes:

		Chlor.	Berechn. Resultat.
Platinchlorid	56,79	24,10	57,08
Calciumchlorid	19,45	11,66	18,76
Wasser	24,76		24,16
	100,00		100,00.

Einige Zeit, nachdem ich meine ersten Versuche zum Erweise, dafs das Chlor als ein säuren- und basenbildender Körper eine eigene Klasse von Salzen hervorbringe, angestellt hatte, trat Balard mit der interessanten Entdeckung eines einfachen Körpers hervor, welcher durch seine physischen und chemischen Charaktere in die Reihe der elektro-negativen Elemente neben dem Chlor zu stehen kommt, oder gewissermafsen das Verbindungsglied zwischen dem Chlor und Jod ausmacht. Da der neuentdeckte Körper, den man mit dem Namen *Brom* bezeichnet hat, in seinem chemischen Verhalten zu andern Körpern eine so grofse Analogie mit den beiden ebengenannten Elementen zeigt, so schien es mir sehr natürlich, dafs seine binären Verbindungen mit elektronegativen und elektro-positiven Metallen, gleich den entsprechenden binären Verbindungen des Chlors und Jods, nach der von mir aufgestellten Ansicht, Körper bilden würden, die den Säuren und Basen analog wären, und sich folglich wie diese unter einander zu Salzen verbänden.

*) A. a. O. No. 10. S. 254.

Mit besonderer Rücksicht auf die elektro-negativen Metalle, deren Verbindungen mit Chlor ich bisher untersucht hatte, unternahm ich daher eine Untersuchung über die Verbindungen der Bromide dieser Metalle mit den Bromiden der elektro-positiven Metalle. Das Resultat dieser Versuche hat gezeigt, daſs die elektro-negativen Bromide, wenigstens die von mir in dieser Beziehung geprüften, nämlich die vom Quecksilber, Platin, Gold und Palladium, ohne Ausnahme, auf gleiche Weise wie die Chloride Verbindungen mit den Bromiden der elektro-positiven Metalle eingehen; zugleich hat sich bei dieser Untersuchung ergeben, daſs das Brom, auch als Säuren- oder Basenbildner die auffallendste Aehnlichkeit mit dem Chlor zeigt, und daſs die analogen Salze beider Körper, wenigstens in den meisten Fällen, neue und schlagende Beweise von der Isomorphie einfacher Körper und deren analogen Verbindungen abgeben.

Ich gehe nun zur Auseinandersetzung der von mir auf diesem Felde angestellten Untersuchungen über, und werde dabei der Kürze wegen eine analoge lateinische Nomenclatur wie früher anwenden.

Bromo-Hydrargyriate.

Das *Quecksilberbromid*, oder die höchste Verbindung des Broms mit Quecksilber besitzt eine solche Aehnlichkeit mit dem Chloride dieses Metalls, daſs man, wenn man dieſs Chlorid zum Vorbild nimmt, die der Theorie nach möglichen Verbindungen leicht und sicher erhält. Eine Auflösung des Quecksilberbromids in Wasser reagirt, besonders wenn man Wärme zu Hülfe nimmt, ganz deutlich als Säure auf Lackmuspapier, und diese Reaction wird durch die Bromide elektro-positiver Metalle, wie Kalium, Natrium, Barium, Calcium, Magnesium, Mangan u. s. w., vollkommen aufgehoben oder neutralisirt. Auch habe ich die den Chloro-Hydrargyriaten ähnlichen Verbindungen erhalten, wenn ich eine gesättigte kalte Auf-

lösung der elektro-positiven Bromide mit trocknem Quecksilberbromid behandelte, welches sich darin mit vieler Begierde auflöste. Die gesättigten Lösungen filtrirt und abgedunstet, entweder bei gewöhnlicher Temperatur im warmen Zimmer oder unter der Evaporationsglocke *), liefsen sehr leicht krystallisirende Verbindungen zurück. Alle Salze, welche ich erhalten habe, sind leicht löslich im Wasser; ein Theil derselben ist unveränderlich an der Luft, ein anderer zerfliefslich. Das zu diesen Verbindungen angewandte Quecksilberbromid wurde durch Behandlung von metallischem Quecksilber mit Brom und Wasser in Digestionswärme, durch Auflösung des Gemenges in siedendem Wasser und Krystallisation bereitet; die übrigen Bromide wurden meistens dargestellt durch Auflösung der Metalloxyde oder deren Carbonate in Bromwasserstoffsäure, bereitet aus Brom mittelst Schwefelwasserstoff.

Bromo-Hydrargyrias Kalicus. Das Quecksilberbromid verbindet sich wenigstens in zwei Verhältnissen mit dem Kaliumbromid. Die kalte gesättigte Auflösung, in gewöhnlicher Zimmer-Temperatur zum Verdunsten hingestellt, giebt dünne oder plattgedrückte rhombische Prismen mit Endflächen, die unter einem nicht viel von 90° abweichenden Winkel gegen die Seitenflächen neigen. Allem Vermuthen nach sind diese Krystalle isomorph mit denen der mittleren Verbindung aus Quecksilberchlorid und Kaliumchlorid (S. 336.). Das Salz hält sich unverändert an mehr oder weniger trockner Luft und ist löslich in Alkohol. Die Analyse desselben wurde mit 0,718 Grm. vollkommen auf dieselbe Weise angestellt, wie ich sie bei den Versuchen mit den Chloro-Hydrargyriaten beschrieben habe, nämlich durch Sublimation in einem kleinen mit einer zweiten Kugel versehenen Glasapparat **).

*) S. diese Annalen, Bd. 91. S. 604.

**) S. diese Annalen, Bd. 93. S. 121.

Das Wasser wurde vorsichtig ausgetrieben, das Quecksilberbromid sublimirt, und das Kaliumchlorid blieb zurück, so dafs das Gewicht eines jeden Bestandtheils für sich bestimmt werden konnte. Das Resultat der Analyse war folgendes:

		Brom.	Berechn. Verhältn.
Quecksilberbromid	72,42	31,58	72,61
Kaliumbromid	24,10	10,06	23,75
Wasser	3,48		3,64
	100,00		100,00

welchem zufolge die chemische Constitution des Salzes durch

$$K\,Br + Hg\,Br + 2\dot{H}$$

ausgedruckt wird, eine Formel, welche der für das genannte Chloro-Hydrargyriat ganz analog ist.

Vermischt man eine Auflösung des eben beschriebenen Salzes mit einer Auflösung von etwa einer gleichen Menge Kaliumbromid, und läfst das Gemenge verdunsten, so setzt sich ein Salz in prismatischen Krystallen ab, welches eine eigene Verbindung zu seyn scheint, und vermuthlich ein Atom von jedem Bestandtheil enthält, wie das analoge Salz aus Quecksilberchlorid und Kaliumchlorid. Diefs prismatische Salz ist unveränderlich an der Luft.

Bromo-Hydrargyrias Natricus schiefst in prismatischen Nadeln an, die in einer trocknen Luft, wie in erwärmter Winterluft haltbar sind, in weniger trockner Luft aber feucht werden. Als dieses Salz in trockner Form in einem offnen Gefäfse aufbewahrt wurde und dabei durch die gerade nicht sehr feuchte Zimmerluft (in Folge einer ähnlichen Beschaffenheit der freien Luft) in eine Flüssigkeit übergegangen war, fanden sich nach einigen Tagen, während der die äufsere Luft kälter und trockner geworden war, ziemlich grofse Krystalle in platten rhombischen Prismen mit schiefen Basen angeschossen,

denen ähnlich, welche das eben beschriebene Kaliumsalz giebt.

Bromo-Hydrargyrias Baryticus schieſst in prismatischen, stark glänzenden Krystallen an, welche sich in einer etwas trocknen Atmosphäre halten, in feuchter aber zerflieſsen.

Bromo-Hydrargyrias Calcicus. Wie das Calciumchlorid, bildet das Calciumbromid zwei verschiedene Verbindungen. Durch Verdunstung der mit Quecksilberbromid gesättigten Lösung von Calciumbromid, bei gelinder Wärme oder unter der Evaporationsglocke, so wie auch durch freiwillige Verdunstung in trockner Luft, schieſst zuerst ein Salz in octaëdrischen oder tetraëdrischen, stark glänzenden Krystallen an, welche in trockner Luft sich halten, und, mit ein wenig Wasser übergossen, sich zersetzen, aber durch Wärme wieder aufgelöst werden können, und dann auf's Neue anschieſsen. Die von diesen zuerst angeschossenen Krystallen abgegossene Lösung giebt, bei weiterer Verdunstung in der Wärme oder unter der Evaporationsglocke, eine andere Verbindung in Prismen oder nadelförmigen Krystallen, welche im höchsten Grade, selbst in trockner Luft, zerflieſslich sind.

Man wird aus dieser Beschreibung ersehen, daſs diese Salze die gröſste Aehnlichkeit mit den Chloro-Hydrargyriaten des Calciumchlorids besitzen, und ohne Zweifel würde die Analyse dieser Salze auch eine analoge Zusammensetzung nachweisen, wie in diesen Annalen, Bd. 93. S. 131., angeführt ist *).

Bromo-Hydrargyrias Magnesicus. Auch Magnesiumbromid giebt mit dem Quecksilberbromid zwei besondere Verbindungen. Die erste schieſst in dünnen breitblättrigen Krystallen an, welche sich selbst in einer we-

*) Eine mit dem zuerst angeschossenen Salze unternommene Analyse hat auch diesen Schluſs bestätigt, obgleich sie nicht so vollkommen genaue Resultate gegeben, daſs sie hier angeführt zu werden verdienten.

niger trocknen Luft halten; die andere, welche hernach beim Verdunsten unter der Evaporationsglocke krystallisirt, gleicht in der Schnelligkeit, mit der es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, dem Calciumsalz. Auch in diesen Magnesiumsalzen zeigt sich eine sichtliche Analogie mit den entsprechenden Chloro-Hydrargyriaten.

Bromo-Hydrargyrias Manganosus schiefst in prismatischen Krystallen an, ausgezeichnet durch eine hellrothe Farbe, und selbst in einer trocknen Luft schnell feucht werdend.

Bromo-Hydrargyrias Ferrosus giebt bei einer langsamen Verdunstung unter der Evaporationsglocke prismatische Krystalle, welche eine trübe gelbliche Farbe besitzen, und in gewöhnlicher sehr bald zerfliefsen.

Bromo-Hydrargyrias Zincicus schiefst in prismatischen oder tafelförmigen Krystallen an, die sich in trockner Luft halten, in feuchter jedoch zerfliefsen.

Bromo-Platinate.

Platinbromid, bereitet durch Auflösung von Platinschwamm in einem Gemenge von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure, und nachherige Verdunstung bei etwa 70° bis zur Trockne, giebt noch viel leichter als die auf eine ähnliche Weise dargestellte Auflösung von Platinchlorid eine reine und von überschüssiger Säure freie Verbindung. Sie bildet eine braune krystallinische Masse, welche sich mit rothgelber Farbe in Wasser löst. Eine so bereitete klare Auflösung wurde zu den Versuchen angewandt, die ich nun beschreiben werde.

Das Platinbromid reagirt deutlich als Säure auf Lackmustinktur, und diese Reaction wird wenigstens von den meisten Bromiden elektropositiver Metalle wieder aufgehoben, desto deutlicher, je mehr man von diesen zusetzt, wobei ich mich auf das berufen mufs, was in der früheren Abhandlung bereits über die Reaction des Platinchlorids gesagt worden ist. Zur Darstellung der weiterhin

beschriebenen Salze wurde eine wäfsrige Auflösung des Platinbromids mit einer Auflösung von elektro-positivem Bromid vermischt, und darauf in gelinder Wärme, oder besser noch unter der Evaporationsglocke abgedunstet. Die angeschossene Verbindung wurde darauf leicht von der gewöhnlich im Ueberschufs hinzugesetzten Basis abgesondert, und durch eine abermalige Krystallisation gereinigt. Die Beschreibung der folgenden Salze wird zeigen, dafs wenigstens die meisten Verbindungen eine ausgezeichnete Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chlorsalzen besitzen.

Bromo-Platinas Kalicus. Wird eine concentrirte Lösung von Platinbromid mit einer ebenfalls etwas concentrirten Auflösung von Kaliumbromid vermischt, so entsteht ein cochenillrother, feinkörniger Niederschlag, welcher eine Verbindung beider Bromide ist. Vermischt man beide Lösungen etwas verdünnt und stellt sie darauf zum Verdunsten in die Wärme hin, so setzt sich diese Verbindung in kleinen Krystallen ab, welche sich durch eine etwas höhere und ausnehmend schön rothe Farbe auszeichnen. Die Verbindung ist schwerlöslich in Wasser und unlöslich in Alkohol, verknistert in der Wärme während die Farbe dabei dunkler wird, und zersetzt sich darauf unter Entwicklung von Bromgas.

Zur Analyse dieses Salzes wurden von dem durch Fällung bereiteten 0,754 Grm. in der Kugel eines kleinen Apparats, welcher aus einer Glasröhre von etwa $\frac{1}{3}$ Zoll im Durchmesser geblasen war, wohlgetrocknet, und darauf mit Wasserstoffgas reducirt, so wie es in dem früheren Theil dieser Abhandlung bei der Analyse des Chloro-Platinas Stronticus angegeben ist. Das Resultat dieser Analyse war, dafs 100 Th. dieses Salzes 26,06 Th. metallischen Platins und 31,03 Kaliumbromid gaben, und es verdient dabei bemerkt zu werden, dafs sich bei der Erhitzung nur eine unbedeutende Menge Wasser abschied. Da das Platinbromid aller Vermuthung nach eine analoge

Zusammensetzung wie das Platinchlorid besitzt, so müssen, nach dem von Hrn. Prof. Berzelius bestimmten Atomengewicht des Broms, 26,06 Th. Platin 41,36 Th. Brom aufnehmen. Hienach wird das durch den Versuch erhaltene und das berechnete Resultat folgendes:

		Brom.	Berechn. Verhältn.
Platinbromid	67,42	41,36	68,50
Kaliumbromid	31,03	20,67	31,50
Wasser als Verlust	1,55		
	100,00		

und zugleich wird die Formel für die Zusammensetzung des Salzes:

$$KBr + PtBr^2.$$

Die Verknisterung, welche besonders bei dem durch Verdunstung erhaltenen Salze stattfindet, und die unbedeutende Menge Wasser, welche sich bei der Analyse abschied, scheinen anzudeuten, dafs das Salz kein chemisch gebundenes Wasser enthält, und diefs wird auch durch das Resultat der Analyse bestätigt, im Fall das Verhältnifs des Broms zum Platin in dieser Verbindung richtig berechnet worden ist. Diefs Salz zeigt demnach sowohl in der Zusammensetzung als in den Eigenschaften eine vollkommene Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Chlorsalz des Platins.

Bromo-Platinas Natricus schiefst, wie das entsprechende Chloro-Platinat, in rhombischen Prismen mit schief angesetzten Endflächen an. Das Salz zeichnet sich durch eine schön dunkel ponceaurothe Farbe aus, hält sich unverändert an der Luft, ist leichtlöslich im Wasser und Alkohol, und enthält eine bedeutende Portion Krystallwasser.

Bromo-Platinas Baryticus ist ein rothes prismatisches Salz, welches, wenigstens in warmer Winterluft, unveränderlich bleibt.

Bromo-Platinas Calcicus bildet prismatische Kry-

stalle von zinnoberrother Farbe, die sich in trockner Form halten, selbst wenn die Luft ein wenig feucht ist.

Bromo-Platinas Magnesicus krystallisirt leicht in Prismen von einer etwas dunkleren Farbe als das vorhergehende Salz. Es bleibt auch in gewöhnlicher Luft ziemlich unverändert.

Bromo-Platinas Manganosus krystallisirt in sechsseitigen Prismen, die eine etwas dunkle rothe Farbe besitzen und isomorph mit dem entsprechenden Chloro-Platinat zu seyn scheinen. Das Salz hält sich in einer warmen Winterluft, zerfliefst aber in einer feuchten Atmosphäre.

Bromo-Platinas Zincicus schiefst theils in Strahlenbüscheln an, theils in regelmäfsigen sechsseitigen Prismen mit rhomboëdrischen Endflächen, die mit dem entsprechenden Chlorsalz isomorph sind. Die Krystalle, welche sich durch eine schöne hochrothe Farbe auszeichnen, halten sich unverändert, selbst in einer weniger trocknen Luft. Aller Vermuthung nach sind die drei letzten Salze, oder wenigstens das Mangan- und Zinksalz mit einander und mit den entsprechenden Chloro-Platinaten isomorph.

Bromo-Aurate.

Goldbromid wird auf eben die Weise, welche beim Platinbromid angegeben ist, leicht und sehr rein erhalten; auch werden seine Verbindungen mit elektro-positiven Bromiden auf eine ähnliche Weise wie die des Platinbromids dargestellt.

Die Verbindung mit *Kaliumbromid* schiefst in rhombischen Prismen an, oder in dünnen Blättern von einer etwas zusammengesetzteren Form mit halb metallischem Glanz und einer Farbe, die beim Hindurchsehen schön purpurroth ist, beim Daraufsehen aber dem natürlich krystallisirten Eisenoxyd gleicht. Die Krystalle verwittern in trockner Luft und erhalten dann ein blutsteinartiges Ansehen. Das *Natriumsalz* gleicht dem vorhergehenden

in Farbe und Ansehen, scheint aber nicht zu verwittern. Beide sind träglöslich in Wasser, und färben, wie alle Bromo-Aurate, das Wasser stark röthlich gelbbraun, wogegen die Bromo-Platinate sich mit heller, mehr rother als gelber Farbe auflösen. Das *Bariumsalz* schiefst in rothbraunen Prismen an, die selbst in einer weniger trocknen Luft nicht feucht werden. Die *Magnesium*- und *Mangan*-Salze bilden dunkelbraune, mit einer röthlichen Farbe etwas durchscheinende Krystalle von einer rhombisch-prismatischen Form. Sie halten sich in trockner oder erwärmter Winterluft, zerfliefsen aber, besonders das letztere, in einer feuchten Atmosphäre. Das *Zinksalz* bildet dunkel braunrothe prismatische Krystalle, welche auch in trockner Luft sehr schnell zerfliefsen.

Bromo-Palladiate.

Das Palladiumbromid wird durch Auflösung des Palladiums in Bromwassersäure, die mit etwas Salpetersäure versetzt ist, leicht erhalten. Die Verbindung bildet eine kastanienbraune Masse, die in Wasser unlöslich ist, weshalb sich eine Auflösung derselben nur durch einen Ueberschufs von Bromwasserstoffsäure bewerkstelligen läfst. Auch dieses Bromid scheint Verbindungen mit den Bromiden elektro-positiver Metalle einzugehen, wenn man die erwähnte saure Auflösung des Palladiums mit der Lösung eines basischen Bromides vermischt und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, wobei die Bromwasserstoffsäure fortgeht. Ich habe nur Gelegenheit gehabt Verbindungen mit Kalium-, Barium-, Mangan- und Zinkchlorid anzustellen. Sie alle bilden leichtlösliche Salze von einer mehr oder weniger dunkelbraunen Farbe; ihre Krystallisation habe ich aus Mangel an hinreichendem Material nicht beobachten können. Die drei erstgenannten geben nadelförmige Krystalle, welche auch in einer feuchteren Luft sich halten.

Nachdem ich solchergestalt mehr oder weniger umständlich dargelegt habe, in welcher Beziehung drei der elektro-negativsten Elemente, Chlor, Brom und Jod, zu einer Menge anderer einfacher Körper stehen, wenn sie mit ihnen Verbindungen erster und zweiter Ordnung eingehen, scheint es mir auch zweckmäfsig, mit wenigen Worten der Analogie zu gedenken, welche mit jenen Körpern der hypothetisch elektro-negative Bestandtheil der Flufssäure in seinen Verbindungen zeigt. Betrachtet man nämlich die genannte Säure als eine Wasserstoffsäure, wozu man gegenwärtig allen Grund hat, so ist es klar, dafs man aus demselben theoretischen Gesichtspunkte die sogenannten Doppelsalze dieser Säure als Salze betrachten müsse, so dafs also die *Fluo-Silicate, Fluo-Titanate, Fluo-Tantalate etc.* Verbindungen sind von den Fluoriden elektro-negativer Metalle, als Säuren (*Acidum fluo-silicium, fluo-titanicum* und *fluo-tantalicum*) mit den Fluoriden elektro-positiver Metalle, als Basen. Hr. Prof. Berzelius hat in seiner » *Untersuchung über die Flufsspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen* » *) die Chemiker mit einer Menge solcher Salze, besonders von der Fluo-Kieselsäure, bekannt gemacht, und aller Vermuthung nach giebt es auch eine grofse Anzahl analoger Salze mit den Fluoriden anderer elektro-negativen Metalle.

Endlich mag es mir erlaubt seyn, noch in Betreff der in theoretischer Hinsicht so wichtigen Frage, zu deren Beantwortung ich durch diese Abhandlung einen Beitrag zu liefern gesucht habe, einige allgemeine Bemerkungen aufzustellen.

*) Diese Annalen, Bd. 77. S. 1. und 169., Bd. 78. S. 113. und Bd. 80. S. 1. und 117.

Ich habe vorhin auf die Reaction aufmerksam gemacht, welche die Chloride und Bromide von Quecksilber und Platin gleich den gewöhnlichen Säuren auf den Farbestoff des Lackmus ausüben, und dabei gezeigt, daſs diese Reaction von den Chloriden und Bromiden elektropositiver Metalle aufgehoben oder neutralisirt wird. Wenn nun die Eigenschaften dieser in elektro-chemischer Hinsicht entgegengesetzten Chloride und Bromide in jeder Beziehung analog mit den sauerstoffhaltigen Säuren und Basen (Alkalien) seyn sollen, so müssen, scheint es, auch die Chloride und Bromide der elektro-positiven Metalle eine ähnliche Wirkung, wie die Alkalien, auf die Pflanzenfarben ausüben, folglich die blauen in grüne, und die rothe Farbe des Fernambucks in eine bläuliche verwandeln. Hiebei muſs man indeſs nicht unbeachtet lassen, ja sogar vielleicht mit besonderer Aufmerksamkeit erwägen, daſs im Allgemeinen die Reaction, welche Säuren und Alkalien ausüben, keine unmittelbare Wirkung dieser Körper für sich ist, sondern immer, wie mir scheint, eine Wirkung auf deren Verbindungen mit Wasser, und daſs, wenn Säuren und Basen nicht reagiren, dieſs davon herrührt, daſs sie entweder keine Verbindung mit Wasser eingehen, oder auch, wenn es der Fall ist, diese Verbindung unlöslich ist in einem Ueberschuſs von Wasser, welches das nothwendige Vehikel aller solcher Veränderungen der Pflanzenfarben abgiebt. Und obgleich das Verhalten des Wassers zu Chloriden und Bromiden gewiſs mit dem zu oxydirten Körpern nicht als ganz vollkommen analog betrachtet werden kann, sofern nämlich eins der Elemente des Wassers, nämlich der Sauerstoff, auch ein Bestandtheil der Oxyde ist; ferner es noch unentschieden ist, ob im Allgemeinen elektro-negative zusammengesetzte Körper immer Verwandtschaft haben zu elektro-positiven zusammengesetzten Körpern; — so scheinen doch die Reactionen der Chloride und Bromide elektro-positiver Me-

talle unter denselben Umständen wirklich stattzufinden, und, wenn sie auch sehr oft schwach und langsam erscheinen, doch immer mit Leichtigkeit wahrnehmbar zu seyn.

Benetzt man ein Stück Fernambuckpapier mit der wäſsrigen Lösung von dem Chloride eines elektro-positiven Metalles, wie Kalium, Natrium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan und Zink, und läſst sie eine Zeit lang wirken, so findet man Folgendes.

Die Einwirkung der beiden ersten Chloride verschwindet bald, und, nachdem die mit der Lösung befeuchtete Stelle des Papiers getrocknet ist, zeigt sich die Farbe des Fernambuckpapiers ganz unverändert. Die Wirkung des Barium- und Strontiumchlorids ist äuſserst schwach, und verschwindet nach einiger Zeit gänzlich. Endlich verwandeln die Chloride von Calcium, Magnesium, Mangan und Zink die rothe Farbe in eine bläuliche, von sehr nahe derselben Nüance, wie sie durch Alkalien hervorgebracht wird, auch zeigt sich diese Reaction nach einem halben oder ganzen Tag am stärksten und deutlichsten. Betrachten wir nun das Verhalten der genannten Chloride zum Wasser, so finden wir, daſs die zuletzt genannten Chloride aus dem Grunde die merklichste Reaction zeigen, weil sie eine starke Verwandtschaft zum Wasser besitzen, und dasselbe auch bei einer trockneren Beschaffenheit der Luft zurückhalten, daſs die Chloride von Barium und Strontium zwar das Wasser zu einer festen Verbindung aufnehmen, in trockner Luft aber bald durch Verwitterung wieder verlieren, weshalb diese Chloride auch ganz zu reagiren aufhören; endlich, daſs Kalium- und Natriumchlorid sich unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht mit Wasser verbinden, und daher auch ohne alle Art von Wirkung auf die Pflanzenfarben bleiben *).

*) Auch auf diejenigen blauen Pflanzenfarben, welche wie die Ackeleyblumen, von den Alkalien grün gefärbt werden, ist die Wir-

Wahr ist es, alle diese Reactionen sind, verglichen mit denen der Alkalien, nur schwach, aber sie sind doch merkbar, und immer desto deutlicher, je heller oder schwächer das Papier mit Fernambuck gefärbt wurde; auch scheint mir, übereinstimmend mit meiner früheren Bemerkung, als müsse das Wasser gewissermaſsen für die Chloride fremdartiger *) als für die alkalischen

kung ungefähr dieselbe, und die Farbenveränderungen durch die wasseranziehenden Chloride auf jede Weise merkbar.

*) Dieser Ausdruck und diese Bemerkung verdienen mit einigen Worten näher erklärt zu werden. Alle Oxyde, welche sich mit Wasser verbinden, halten es mit starker Verwandtschaft zurück, und eine solche Verbindung erträgt die höchste Temperatur ohne Zersetzung. Chloride und Bromide dagegen, wenn sie auch anscheinend eine groſse Verwandtschaft zum Wasser besitzen, unterscheiden sich doch dadurch von jenen, daſs ihre Verbindungen mit Wasser schon von einer unbedeutenden Wärme zersetzt werden, und sogar in bedeutendem Grade auf dem hygrometrischen Zustand der Luft beruhen. So z. B. verbindet sich das Natriumchlorid nur bei —10° C. mit Wasser, und die Verbindung wird schon einige Grade über dem Frostpunkt wieder aufgehoben. Natriumbromid geht zwar bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung mit Wasser ein, allein diese verwittert sehr bald, und eine Auflösung dieses Bromids in Wasser giebt, bei +50 bis 60° C. verdunstet, nicht die wasserhaltige Verbindung, sondern wasserfreie Krystalle in Würfeln, u. s. w.

Man wird vermuthlich geneigt seyn, dem Calciumchlorid eine sehr starke Verwandtschaft zum Wasser zuzuschreiben, eine stärkere z. B. als den meisten zerflieſslichen Sauerstoffsalzen; allein dieſs ist doch gewiſs nicht der Fall. Krystallisirtes Calciumchlorid, einer sehr trocknen Luft, z. B. derjenigen unter der Evaporationsglocke, ausgesetzt, verwittert sehr bald bis in's Innere seiner Masse: während z. B. das krystallisirte kohlensaure Kali ($\dot{K}\ddot{C}+\dot{H}$) in derselben trocknen Atmosphäre seinen vollen Wassergehalt behält; und dennoch ist, bei gewöhnlicher Temperatur und Feuchtigkeit der Luft, der erste von diesen Körpern weit zerflieſslicher als der letztere.

Alles dieses scheint mir hinreichend zu beweisen, daſs das Wasser mit den Chloriden und Bromiden nicht so innig verbunden seyn kann, wie mit den Oxyden, und daſs es folglich

Oxyde seyn, und als könne deshalb die Reaction auf die Pflanzenfarben nicht als wesentlich für die basische Natur der in Rede stehenden Verbindungen angesehen werden.

Verschiedene Bromide elektro-positiver Metalle, die ich zu prüfen Gelegenheit fand, haben mir auch die Richtigkeit meiner Ansicht in Betreff des wahren Verhaltens bei der Reaction, und der wichtigen Rolle, die das Wasser dabei spielt, bestätigt. Die Bromide von Calcium, Magnesium, Mangan und Zink, welche alle im höchsten Grade zerfliefslich sind, zeigen auch deshalb eine analoge Wirkung wie die Chloride derselben Metalle, und ihre alkalische Reaction scheint mir von grofser Intensität zu seyn.

Zur ferneren Stütze dieser Beobachtungen und der sich darauf gründenden Bemerkungen, welche natürlicherweise ein analoges Verhalten der Jodide und Fluoride voraussetzen, mufs ich an die, zum Theil sehr starken alkalischen Reactionen erinnern, welche mehrere von diesen ausüben, die sich mit Wasser verbinden oder zerfliefslich sind. Kaliumjodid, Kaliumfluorid, Natriumfluorid, Manganfluorid z. B. zeigen starke alkalische Reactionen, und nicht etwa, weil sie eine Portion Metalloxyd enthielten, sondern blofs darum, weil sie, meiner Meinung nach, vollkommen analoge Körper wie die Alkalien sind.

Die basische Natur des Natriumchlorids scheint mir auch auf eine ganz interessante Weise durch die Verbindung erwiesen, welche dasselbe, nach Calloud's Beobachtung, mit dem Traubenzucker und diabetischen Zucker eingeht *). Von den Zuckerarten war es schon frü-

auch bei den Reactionen dieser Körper auf die Pflanzenfarben verschieden einwirken mufs.

*) *Journ. de Pharmacie*, *f.* 1825, *p.* 562.

früher bekannt, daſs sie gegen gewisse stärkere Salzbasen (Oxyde), wie z. B. Kalk und Baryt, die Rolle der Säure spielen; und es scheint mir, daſs, gleich wie der Kalk, eben so auch das Natriumchlorid als elektro-positiver Bestandtheil sich mit dem Zucker (als elektro-negativ) verbindet.

Gleich wie die niedere Oxydationsstufe eines Metalls eine Salzbasis, die höhere aber eine Säure bilden kann, so scheint mir auch ein niederes Chlorid elektropositiv seyn zu können, während das höhere Chlorid desselben Metalls elektro-negativ ist. Quecksilberchlorür (Calomel) wenigstens, hat mir bei einem Versuche ein Beispiel von einem solchen Verhalten gezeigt. Dieſs Chlorür löst sich nämlich mittelst Erwärmung leicht in einer Lösung von Platinchlorid auf, worauf die Auflösung krystallisirt. Ohne allen Zweifel wird dabei ein Chloro-Platinas Hydrargyrosus gebildet; eine nähere Untersuchung dieser Verbindung habe ich jedoch noch nicht Gelegenheit gehabt anzustellen.

Gegen die von mir in dieser Abhandlung aufgestellte Ansicht, die Chloride, Bromide, Fluoride und Jodide elektro-positiver Metalle als Salzbasen oder den Alkalien analoge Körper zu betrachten, könnte man vielleicht einwenden, daſs die Alkalien durch einen eigenen laugenartig brennenden Geschmack, den sogenannten alkalischen Geschmack, ausgezeichnet sind, während z. B. Kochsalz, so wie andere Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride elektro-positiver Metalle, besonders der Radicale der Erden und Alkalien, den sogenannten *Salzgeschmack* besitzen. Dieser Einwand zerfällt aber von selbst, sobald man erwägt, daſs der Geschmack dieser verschiedenen Klassen von Körpern kein absoluter, sondern ein relativer Charakter ist, abhängig von der Natur und der Zusammensetzung der Geschmacksorgane. Daſs das Kali mit einem brennenden Geschmack begabt ist, rührt natür-

lich davon her, dafs, wenn dasselbe in Berührung kommt mit einem thierischen Stoff, z. B. mit der Haut der Zunge, diese sogleich zersetzt zu werden anfängt, mit dem Streben durch eine hiebei entstehende Art von Säure die Wirkung des Alkali's zu neutralisiren *), mit andern Worten: das Kali löst die Epidermis der Zunge auf, und daher mufs auf derselben ein brennendes Gefühl entstehen, welches auch den Geschmack abändert. Das Kochsalz oder allgemein die Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride können dagegen keinen solchen Geschmack erzeugen, weil sie durchaus keine chemische Veränderung auf der Zunge hervorbringen; und, wenn man nun nothwendig eine so aufserordentliche Aehnlichkeit zwischen dem Geschmack der wirklichen Salze (d. h. der Verbindungen der Säuren mit den Alkalien) und dem der genannten Körper finden will, so sehe ich doch darin keinen Grund, diese Körper für Salze zu erklären, da auch die Salze, mit einander verglichen, so aufserordentlich verschiedene physikalische Eigenschaften, und einen so unendlich verschiedenen Geschmack besitzen. Welche Gleichheit findet sich wohl rücksichtlich des Geschmackes zwischen dem phosphorsauren Natron, salpetersauren Bleioxyd und schwefelsauren Zinkoxyd, abgesehen davon, dafs den in

*) Ein solches Verhalten schien mir so natürlich, oder wenigstens in so hohem Grade wahrscheinlich, dafs ich deshalb schon zu Anfang des Jahres 1827 zu untersuchen anfing, ob sich nicht bei dieser Wirkung des Kali's einige Säuren bildeten. Ich übergofs Fleisch mit kaustischem Kali, und liefs es unter fleifsigem Umrühren mehrere Tage stehen, wobei sich fortwährend Ammoniak entwickelte. Das Gemenge wurde filtrirt und mit Salzsäure behandelt, wobei sich ein Stoff niederschlug, der als Säure reagirte. Während ich mich hiemit beschäftigte, erfuhr ich jedoch, dafs die HH. Gay-Lussac und Chévreul eine ähnliche Arbeit unternommen hatten. Ich gab daher meine Versuche auf, hoffend, dafs man bald das Resultat der Arbeit dieser beiden berühmten Chemiker kennen lernen werde. — Meines Wissens ist jedoch, aufser dieser kurzen Anzeige, noch nichts bekannt gemacht (*Annal. de chim. et de phys. XXXIII.* 1826, *Novemb.*).

Wasser unlöslichen Salzen natürlicherweise aller Geschmack fehlt.

Endlich kann man gegen die von mir aufgestellten Ansichten anführen, dafs die Verbindungen des Chlors mit den stärksten elektro-negativen Körpern, besonders Metalloïden, wie z. B. der Chlorschwefel, soviel man weifs, keine Salze mit den Chloriden elektro-positiver Metalle bilden. Ich selbst habe einige Versuche angestellt, in der Absicht, den eben genannten Körper mit diesem oder jenem Chloride eines elektro-positiven Metalles zu verbinden, und wenigstens bisher kein befriedigendes Resultat erhalten; allein hiebei mufs man bemerken, dafs die Verwandtschaft zwischen dem Chlor und Schwefel, vermöge ihrer elektro-chemischen Geschlechtsähnlichkeit, sehr schwach ist, dafs sie daher leicht getrennt werden, und dafs vermuthlich deshalb ohne günstige Umstände keine Verbindungen des Chlorschwefels mit elektro-positiven Chloriden zu Stande kommen. Uebrigens ist klar, dafs diese binären Körper, gleich wie alle übrigen vom Wasser zersetzt werdenden Chloride, Bromide u. s. w. der Metalloïde oder elektro-negativen Metalle, nicht auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. durch Mithülfe von Wasser, zur Vereinigung mit Chloriden elektro-positiver Metalle gebracht werden können, ungeachtet sie alle in Wasser löslich sind. In Bezug auf dieses Verhalten habe ich mich bisher nur mit solchen Verbindungen von Chlor, Brom und Jod beschäftigt, welche sich ohne Zersetzung in Wasser lösen, und, wie wir sehen, ist hiebei die Thatsache erwiesen, dafs die Verbindungen eine gewisse Portion Krystallwasser aufnehmen, und sich folglich auch in dieser Hinsicht den Sauerstoffsalzen analog verhalten. Es mufs indefs künftigen Versuchen überlassen bleiben, ob nicht auch die Chloride der stärksten elektro-negativen Körper entweder direct oder durch zweckmäfsige Lösemittel, z. B. mit Hülfe von Chlorwasserstoffsäure, Verbindungen mit den Chlo-

riden elektro-positiver Metalle geben. Für den Augenblick kann man das Gegentheil noch keinesweges für erwiesen ansehen.

III. *Notiz über Verdampfungskälte;* *von H. W. Dove.*

Dafs Aetherdämpfe durch Schwefelsäure condensirt werden, davon kann man sich vermittelst des Thermometers leicht überzeugen, wenn man in einem abgeschlossenen Raume die Erkältung eines mit Aether befeuchteten Thermometers mit der vergleicht, welche stattfindet, wenn unter der befeuchteten Kugel eine Schaale mit Schwefelsäure sich befindet, in welchem Falle sie oft 10 und mehr Grade gröfser ist. Es schien mir daher das Leslie'sche Verfahren, die durch die Verdünnung der Luftpumpe beschleunigte Verdampfung des Wassers durch Condensation der sich entwickelnden Wasserdämpfe noch zu verstärken, auf Aetherdämpfe angewendet werden zu können. Ein bis —40° getheiltes Quecksilberthermometer wurde in eine kleine Campane von beiläufig 4 Zoll Durchmesser und 5 Zoll Höhe luftdicht befestigt, so dafs die Scale ganz aufserhalb der Campane befindlich war, die mit Werg umwickelte Kugel innerhalb derselbeu ungefähr in der Mitte. Die Erkältung betrug, wenn Schwefelsäure unter die Kugel gestellt wurde, mehr als 50° R., denn das Quecksilber gefror in einem Zimmer, dessen Temperatur +19° (die niedrigste Temperatur, bei welcher ich den Versuch angestellt habe, war +13°) war, und blieb 5 Minuten fest in der Kugel. Es versteht sich von selbst, dafs die Campane nicht vermittelst eines feuchten Leders befestigt seyn darf. Von dem Einflusse, welchen hierbei die Schwefelsäure äufsert, kann man sich am besten überzeugen, wenn man die Kugel des Thermometers mit Schwefelsäure befeuchtet, und eine Schaale mit Aether darunter stellt. Eben so wie wenn unter dem Thermometer eine Schaale mit Wasser befindlich ist steigt bei dem Verdünnen das Thermometer stärker, als wenn die Dichtigkeit der Luft unverändert bleibt.

IV. *Correspondirende Beobachtungen über die regelmäfsigen stündlichen Veränderungen und über die Perturbationen der magnetischen Abweichung im mittleren und östlichen Europa; gesammelt und verglichen von H. W. Dove, mit einem Vorwort von Alexander von Humboldt.*

Die Erscheinungen des tellurischen Magnetismus in dreifachem Gesichtspunkte beobachtet, in ihrer gegenseitigen Beziehung der Neigung, Abweichung und Kraft-Intensität, in ihrer Veränderlichkeit oder allmäligen Entwicklung an demselben Orte durch eine lange Zeitperiode, endlich in ihrer Gleichzeitigkeit in sehr entfernten Räumen, sind seit einer grofsen Reihe von Jahren der Gegenstand meiner Beobachtungen gewesen. Als ich aus Peru und Mexico zurückkehrte, wo ich (an den Küsten der Südsee) auch mehrere Bestimmungen der stündlichen Abweichung mittelst einer an einem Seidenfaden aufgehangenen, mit Dioptern versehenen, 12 Zoll langen Magnetnadel versucht hatte, brachte ich, in Berlin, mit vieler Sorgfalt zu demselben Zwecke eine Vorrichtung zu Stande, an der ich, gemeinschaftlich mit Hrn. Prof. Oltmanns, in den Jahren 1806 und 1807 beobachtete. Wir bedienten uns des Prony'schen magnetischen Fernrohrs, welches Winkel von 7 bis 8 Secunden mit Sicherheit angab. Wir beobachteten hauptsächlich in den Solstitien und Aequinoctien Tages und Nachts ununterbrochen meist von halber zu halber Stunde 4 bis 6 Tage hinter einander, und erhielten 1500 Resultate über die Veränderungen der stündlichen Abweichung, Mittelzahlen von etwa 6000 Beobachtungen, in denen Spuren einer nächtlichen Periode, Einflufs des Nordlichts auf Abweichung

und Intensität, und sonderbare Perturbationen (magnetische Gewitter), wenn die Sonne unter dem Horizonte steht und nicht mehr die electro-magnetische Spannung der Erdoberfläche regiert, keineswegs zu verkennen waren. Ich äufserte damals schon den lebhaften Wunsch, ähnliche Apparate in Osten und Westen von Berlin aufgestellt zu sehen, um grofse tellurische Phänomene von dem unterscheiden zu können, was localen Störungen im Innern des ungleich erwärmten Erdkörpers (und in der Wolken bildenden Atmosphäre) *) zugehört, aber meine Abreise nach Paris und die politischen Verwirrungen im westlichen Europa hinderten die Erfüllung dieses Wunsches.

Nach einer langen Unterbrechung wurde in Frankreich die von Cassini begonnene Arbeit mit einem weit vollkommneren Apparate (von Gambey) nach einem ganz neuen, viel umfassenderen Plane und mit einer bis dahin unerreichten Genauigkeit fortgesetzt. Durch Arago begann eine glänzende Epoche für die Erforschung des tellurischen Magnetismus. Die auf der Pariser Sternwarte regelmäfsig zu bestimmten Stunden gemachten Beobachtungen über die täglichen Veränderungen der Abweichung umfassen eine gröfsere Periode von Jahren, als je diesem Zweige der messenden Physik gewidmet worden sind. Das Licht, welches die Entdeckungen von Oersted, Arago, Ampère und Seebeck unerwartet über den inneren Zusammenhang der Elektricität und des Magnetismus verbreiteten, erweckte, nach langem Schlummer, ein allgemeines Interesse für den periodischen Wechsel der elektro-magnetischen Ladung des Erdkörpers. Arago zeigte, dafs Nordlichter, selbst da, wo sie nicht gesehen werden, den regelmäfsigen Gang der Nadel unterbrechen. Gleichzeitige Beobachtungen in Paris und Kasan, die unverabredet angestellt waren, lehrten, wie weit sich die Wirkung dieser Perturbationen erstrecke; sie erinnerten

*) Farquharson in *Phil. Trans.* 1830, *p.* 97.

lebhaft daran, wie viel man durch correspondirende Beobachtungen gewinnen könne.

Als ich nach einem 18jährigen Aufenthalt in Frankreich nach Berlin zurückkehrte, beschäftigte ich mich sogleich damit, nicht bloſs die 1806 begonnene Arbeit wieder aufzunehmen, sondern auch meine Lage dahin zu benutzen, um in- und auſserhalb Europa einen regelmäſsigen Cursus correspondirender Beobachtungen des tellurischen Magnetismus zu begründen; Gleichmäſsigkeit der Apparate und der Methoden, verständige Auswahl der Beobachtungsorte, steter Verkehr zwischen den geübten Beobachtern und Sicherung des Antheils gelehrter Corporationen, damit das von meinen Freunden und mir gegründete Institut permanent bleibe, waren wesentliche Erfordernisse. Fast dürfen wir schon sagen, daſs unsere Linie magnetischer Stationen sich jetzt von Südamerika quer durch Europa bis Peking erstreckt. Boussingault beobachtet auf meine Bitte mit einem Instrumente von Gambey in der tropischen Region von Columbia, wo die Abweichung östlich ist *). Im Herbste 1828 habe ich zu Berlin in dem Garten des Stadtraths Mendelsohn-Bartholdy ein magnetisches Haus aufführen lassen, ohne alles Eisen, mit Häspen, Nägeln und Schlössern von rothem Kupfer. In Freiberg auf dem sächsischen Erzgebirge wird unter Tage, in 35 Lachter Teufe, auf dem tiefen Fürsten-Stollen in dem Baue des Methusalem beobachtet. Die von mir, auf Befehl des Kaisers von Ruſsland, im vorigen Jahre unternommene Reise nach dem nördlichen Asien hat mir mannigfaltige Gelegenheit verschaft, meinen Plan eine groſse Ausdehnung zu geben. Auf meinen Antrag hat die Kaiserl. Academie der Wissenschaften zu St. Petersburg ein magnetisches Haus für

*) S. den Auszug aus meiner academischen Abhandlung: Ueber das Mittel, die Ergründung einiger Phänomene des tellurischen Magnetismus zu erleichtern, in Poggendorff's Annalen, 1829, St. 3. S. 331.

den trefflichen Physiker Hrn. Prof. Kupffer bauen lassen. Aehnliche Anstalten sind in Kasan und Nicolajew getroffen. Für Moscau, Irkutzk und Sitka (an der Nord-Westküste von Amerika, wo Baron Wrangel beobachtet) sind Instrumente bereits bestellt. Der Astronom Hr. Fufs der jüngere, welcher die Mission griechischer Mönche nach Peking begleitet, ist mit einer schönen Declinationsnadel von Gambey versehen. — »Unsere Stationslinie,« schreibt mir so eben Prof. Kupffer, dessen unbegrenzter Thätigkeit wir wahrscheinlich auch bald die Kenntnifs der Configuration und des Fortschreitens der Linie ohne Abweichung verdanken werden, »erstreckt sich nun bis Archangel, wo, auf Befehl des Seeministers, bei Aufnahme des Weifsen Meeres, Neigung, absolute und stündliche Abweichung, und Intensität der magnetischen Kraft von einem sehr kenntnifsvollen Beobachter bestimmt werden sollen.« So viel ist bisher zur Erregung allgemeiner Theilnahme an den correspondirenden Beobachtungen gelungen. Die Academie der Wissenschaften *) zu Paris hat, bei Gelegenheit meiner Abhandlung über Inclinations-Bestimmungen am Ural, Altai und Caspischen Meere, Commissarien **) ernannt, um Vorschläge zu machen, wie mein Unternehmen weiter ausgedehnt werden könne.

In den Nordamerikanischen Freistaaten, wo die Regierung die ungeheure Ausdehnung des Territoriums bereits nach einem so glücklichen Plane zur Ergründung meteorologischer Erscheinungen benutzt; in der südlichen Hemisphäre, in Neu-Holland, am Vorgebirge der Guten Hoffnung, in Chili und auf grofsen Höhen der Andeskette, in Quito, Potosi und Mexico, wären permanente Stationen sehr wünschenswerth. Bei dem Fortschreiten wissenschaftlicher Kultur und dem raschen Verkehr der Völ-

*) Sitzung vom 28. Junius 1830.

**) Gay-Lussac, Arago und Dulong.

ker sind solche Einrichtungen (wo ernster Wille ist) leicht zu treffen, besonders wenn man sich immer mehr und mehr überzeugen wird, dafs grofse tellurische Phänomene von Reisenden zwar theilweise aufgefafst, aber allein durch fortgesetzte Beobachtungen auf permanenten physikalischen Observatorien ergründet werden können.

Am Schlufs dieser historischen Einleitung mufs ich noch bemerken, dafs der verdiente Herausgeber der *Annalen der Physik*, Professor Poggendorff, alle nach Berlin, wo nun eine Central-Anstalt, eingesandten correspondirende Beobachtungen wird abdrucken lassen. Die bisher verabredeten Epochen sind:

20. und 21. März,
4. und 5. Mai,
21. und 22. Junius,
6. und 7. August,
23. und 24. September,
5. und 6. November,
21. und 22. December,

} von 4 Uhr Morgens des ersten Tages bis Mitternacht des zweiten Tages,

wenigstens von Stunde zu Stunde Tages und Nachts. Sollte die Zahl der Epochen zu grofs scheinen, so steht zu wünschen, dafs man sich auf die Solstitien und Aequinoctien vorzugsweise beschränke.

Berlin den 26. Sept. 1830.

Alexander v. Humboldt.

Ueber die täglichen Veränderungen der magnetischen Abweichung.

von H. W. Dove.

Durch eine lange Reihe im Jahr 1806 und 1807 zu Berlin angestellter Beobachtungen, hat Hr. von Humboldt ergründet, wie zu Berlin in verschiedenen Jahreszeiten die Richtung einer freischwebenden horizontalen Magnetnadel zu verschiedenen Stunden des Tages regel-

mäſsige Veränderungen erleide, wie dieselben (sammt der Intensität magnetischer Kräfte) durch Nordlichter modificirt würden, die Nadel aber auch häufig Abweichungen von dem gesetzmäſsigen Gange der Veränderungen an Tagen zeige, an welchen kein Nordlicht bemerkt wurde. Dem Verständniſs dieser räthselhaften Erscheinung sind wir durch die zahlreichen in Paris angestellten Beobachtungen des Hrn. Arago etwas näher gerückt, welcher durch Vergleichung des Standes der Nadel in Paris mit den gleichzeitigen Beobachtungen der englischen Nordpolexpeditionen und den Beobachtungen einiger schottischer Physiker über Nordlichter gefunden hat, daſs die Schwankungen der Magnetnadel auch der Zeit nach mit Nordlichtern zusammentreffen, welche über dem Horizonte des Beobachters nicht sichtbar sind. Da wir aber zu der Annahme nicht berechtigt sind, daſs in den Nordlichtern allein die Ursache jener Störungen zu suchen sey (diese Annahme würde sich wenigstens eben so wenig rechtfertigen lassen, als die Behauptung, daſs ein atmosphärisches Elektrometer nur durch die leuchtenden elektrischen Erscheinungen der Atmosphäre afficirt werde), so bedarf es einer längeren Reihe an verschiedenen Orten angestellter Beobachtungen, um die Natur der Erscheinung zunächst empirisch festzustellen.

Dieser groſsartige Plan ist durch Hrn. von Humboldt verwirklicht worden. Die uns vorliegenden, in Europa, an der Grenze von Asien und in Amerika gleichzeitig angestellten Beobachtungen beantworten viele der interessantesten Fragen, die wir über die magnetischen Verhältnisse der Erde thun können, und wir dürfen hoffen, daſs, wenn das Unternehmen mit demselben Eifer fortgesetzt wird, als es begonnen hat, die Lücken ergänzt werden, die unser jetziger Bericht noch enthält.

Die Orte, an welchen beobachtet wurde, waren:

Berlin, Freiberg, Petersburg, Kasan, Nicolajew, Marmato in Columbien.

Die Beobachtungen wurden angestellt, und zwar stündlich:

in *Berlin* in dem magnetischen Häuschen im Garten des Hrn. Mendelsohn-Bartholdy, von Alex. v. Humboldt, P. Mendelsohn, Enke, Poggendorff, Dirichlet, Magnus, Köhler, Dove;

in *Freiberg* auf dem tiefen Fürstenstollen, ungefähr 35 Lachter unter der Tagesoberfläche, von Reich, Lindner, Hering, Pilz, von Frommberg, von Warnsdorff, Richter, Mittelbach, Freisleben, Gätzschmann, von Beust, Nicolai;

in *Petersburg* im physikalischen Cabinet der Academie von Kupffer, Tarkhanoff, Fuſs;

in *Kasan* in einem besonders dazu erbauten Pavillon von Simonoff und Schestakoff;

in *Nicolajew* in einem Zelt nahe der Sternwarte von Lenz, Knorre und Jasckewitz;

in *Marmato* von Boussingault.

Auſser den Tagen correspondirender Beobachtungen wurde der Stand der Nadel in Berlin häufig ein oder mehrere Male des Tages aufgezeichnet von A. v. Humboldt, P. Mendelsohn und Dove.

Um eine feste Grundlage bei der Prüfung der einzelnen Beobachtungen zu erhalten, muſs durch Berücksichtigung aller Beobachtungen zunächst das Gesetz der täglichen Veränderungen festgestellt werden. Diese Untersuchung knüpft sich am passendsten an die längste Reihe der in den kürzesten Zeitintervallen angestellten Beobachtungen. Dieſs sind die Freiberger. Eine Vergleichung der übrigen Orte wird dann zeigen, in wie fern die gefundenen Resultate durch die geographische Lage des Ortes modificirt werden. Die Beobachtungen des 1. und 2. Octobers sind dazu vorzüglich geeignet, es wurde an diesen Tagen an den 5 ersteren Orten beobachtet, und die Nadel zeigte nirgends bemerkbare Störungen. Die

Bestimmung dieser Störungen ist der zweite Theil unsrer Aufgabe. Ein glücklicher Zufall erlaubt uns schon jetzt manches darüber bestimmen zu können. Am 19. und 20. December 1829 zeigt die Nadel überall sehr bedeutende Unregelmäfsigkeiten, ohne dafs ein Nordlicht bemerkt worden ist. Ein ungewöhnlich starker Schneefall ward in Berlin an diesem Tage beobachtet. Ein Nordlicht ward aber am 4. Mai in Petersburg gesehen, wir haben an diesem Tage von vier Orten correspondirende Beobachtungen.

Wie viele Fragen aber noch unbeantwortet bleiben, wird die Untersuchung selbst zeigen.

1. Die regelmäfsigen täglichen Veränderungen der Declination in Freiberg.

Da die Anzahl der Beobachtungen nicht hinreicht mit Sicherheit den Einflufs der Jahreszeiten auf die täglichen Veränderungen zu bestimmen, welcher, wie eine Prüfung der einzelnen Tage zeigt, wenigstens in Beziehung auf die Zeit der Extreme nicht erheblich ist, so scheint es am passendsten, zunächst davon zu abstrahiren, also nur die mittleren Veränderungen zu betrachten. In den Freiberger Beobachtungen finden sich 13 Tage, an welchen die Nadel ununterbrochen jede Viertelstunde beobachtet worden ist. Diese Tage sind:

1828. 13. Oct., 2. Nov., 2. Dec.

1829. 2. Jan., 2. Febr., 2. März, 25. März., 16. und 17. April, 8. Juli, 5. Aug., 1. Oct., 19. Dec.

Die Beobachtungen sind von 6 Uhr Morgens des angeführten Tages bis 6 Uhr des folgenden angestellt. Die Angaben in Millimeter direct abgelesen auf der neben dem Mikroskop über dem Südende befindlichen Theilung, und erhalten durch Einstellen des Fadenkreuzes des durch eine Mikrometerschraube verschieblichen Mikroskopes auf den mittleren Strich der auf dem Südende befindlichen Theilung, die Zeit bürgerliche.

Veränderungen der Declination in Freiberg im Mittel aus 13 Tagen.

		0'	15'	30'	45'
Morgen	6h	18,54	18,56	18,53	18,51
	7	18,49	18,47	18,47	18,41
	8	18,42	18,407	18,41	18,42
	9	18,41	18,43	18,45	18,47
	10	18,50	18,57	18,61	18,66
	11	18,72	18,76	18,84	18,89
Mittag	12	18,93	18,97	18,99	19,00
	1	19,02	19,03	19,03	19,034
	2	19,03	18,99	18,97	18,94
	3	18,91	18,90	18,85	18,81
	4	18,77	18,72	18,71	18,67
	5	18,73	18,71	18,70	18,69
	6	18,67	18,61	18,61	18,64
	7	18,59	18,57	18,56	18,55
	8	18,56	18,54	18,51	18,52
	9	18,52	18,53	18,52	18,49
	10	18,48	18,47	18,46	18,49
	11	18,50	18,51	18,52	18,52
Mitternacht	12	18,51	18,48	18,45	18,45
	1	18,43	18,42	18,43	18,47
	2	18,50	18,52	18,53	18,55
	3	18,54	18,54	18,55	18,55
	4	18,55	18,51	18,49	18,50
	5	18,52	18,52	18,52	18,54

Das Mittel 18,616 fällt des Morgens 10^h 30'
des Abends 6 30

Da die zunehmenden Zahlen ein Wachsen der westlichen Abweichung bedeuten, so tritt also das Maximum derselben ein

19,034 um 1^h 45' Nachmittag
das Minimum 18,407 um 8 15 Morgens

Unterschied =0,627
im Bogen =9' 6".

Betrachten wir das Mittel 18,616 aus den 96 gleich weit von einander abstehenden Beobachtungen als den

magnetischen Meridian, und die Veränderungen der Nadel als Schwankungen um denselben, so erhält man, wenn + ein Befinden des Nordendes der Nadel auf der Westseite desselben bedeutet, — ein Befinden auf der Ostseite, die Veränderungen im Bogen in folgender Tafel.

Veränderungen im Bogen.

	0′	15′	30′	45′
6h	—1′ 6″	—0′ 48″	—1′ 15″	—1′ 32″
7	—1 49	—2 7	—2 7	—2 59
8	—2 50	—3 2	—2 59	—2 50
9	—2 59	—2 41	—2 23	—2 7
10	—1 41	—0 40	—0 5	+0 38
11	+1 30	+2 5	+3 15	+3 58
Mittag 12	+4 33	+5 8	+5 25	+5 34
1	+5 51	+6	+6	+6 4
2	+6	+5 25	+5 8	+4 42
3	+4 16	+4 7	+3 24	+2 49
4	+2 14	+1 30	+1 30	+0 47
5	+1 39	+1 22	+1 13	+1 4
6	+0 47	—0 5	—0 5	+0 21
7	—0 22	—0 40	—0 48	—0 47
8	—0 48	—1 6	—1 32	—1 23
9	—1 23	—1 15	—1 23	—1 49
10	—1 58	—2 7	—2 15	—1 49
11	—1 41	—1 32	—1 23	—1 23
12	—1 32	—1 58	—2 23	—2 23
1	—2 41	—2 50	—2 41	—2 7
2	—1 41	—1 23	—1 15	—0 57
3	—1 6	—1 6	—0 57	—0 57
4	—0 57	—1 32	—1 49	—1 41
5	—1 23	—1 23	—1 23	—1 6

Die Nadel entfernt sich also mehr westlich (6′ 4″) vom magnetischen Meridian des Tages als östlich (3′ 2″). hingegen bleibt sie der Zeit nach nur 8 Stunden auf der Ostseite, hingegen 16 Stunden auf der Westseite desselben.

Bemerkenswerth ist, dafs die Nadel, indem sie ihre

westliche Bewegung in eine östliche und umgekehrt verwandelt, nicht eine Zeit lang unverändert stehen bleibt, sondern gleichsam plötzlich umwendet. Es erhellt diefs noch deutlicher, wenn wir zur Berechnung des Mittels noch die 9 Tage benutzen, für welche wir von 6 Uhr Morgens bis 3 Uhr Abends Beobachtungen besitzen. Diese Tage sind: 1828, 14. Oct., 3. Nov., 3. Dec., 1830, 3. Jan. 3. März, 6. 24. März, 6. Aug., 2. Oct., 20. Dec.

Das Mittel von 22 Tagen wird dann:

	0′	15′	30′	45′
6^h	18,559	18,587	18,577	18,567
7	18,567	18,544	18,540	18,497
8	18,485	18,473	18,465	18,470
9	18,473	18,492	18,502	18,532
10	18,569	18,623	18,650	18,702
11	18,763	18,815	18,884	18,939
Mittag 12	18,974	19,002	19,030	19,039
1	19,065	19,069	19,074	19,063
2	19,06	19,028	18,995	18,969
3	18,936			

Die Lage der Extreme ist nahe dieselbe:

Max. 19,074 um 1^h 30′ Nachmittags

Min. 18,465 um 8 30 Morgens

Unterschied 0,609

im Bogen = 8′ 50″

Die Veränderungen sind also so regelmäfsig, dafs man innerhalb der 9 betrachteten Stunden für ein Mittel von 22 Tagen jede Viertelstunde einen nach einem bestimmten Gesetz veränderten Stand der Nadel beobachten kann. Dieses continuirliche Fortschreiten der Nadel kann man aber auch an jedem einzelnen Tage wahrnehmen, wenn man, nachdem man das Mikroskop auf den mittleren Strich der Theilung der Nadel eingestellt hat, dieser durch weiches Eisen eine Elongation giebt, und nun die Zeit von je 10 auf einander folgenden Schwin-

gungen beobachtet. Durch die fortdauernde Aenderung des durch den mittleren Strich bezeichneten Meridians geschieht das Antreten des Striches an den festen Mittelpunkt des Mikroskopes allmälig immer langsamer oder rascher, je nachdem die Nadel von der Seite, von welcher das Antreten beobachtet wird, sich entfernt oder sich ihr nähert.

Nachdem die Nadel von ihrem östlichsten Stande Morgens 8^h 15′ sich bis 1^h 45′ Nachmittags westlich bewegt hat, geht sie wieder ununterbrochen, aber mit geringerer Geschwindigkeit östlich bis 6 Uhr 30′, wo eine kurze Unterbrechung eintritt, von welcher sich in den Beobachtungen der meisten Tage eine Andeutung findet. Die Bewegung nach Ost beginnt aber sogleich wieder und dauert mit einigen rückgängigen Schwankungen bis 1^h 15′ Morgens, so daſs also das zweite absolute Minimum fast genau 12 Stunden nach dem ersten Maximum eintritt, dieser zweite östlichste Stand 18,42 ist gleich dem ersten des Morgens 18,41, zwischen beiden ist aber der wesentliche Unterschied, daſs die westliche Bewegung des Morgens 5 Stunden 30′, die östliche des Abends 11 Stunden 30′, also mehr als die doppelte Zeit dauert.

Dieser Mangel an symmetrischer Vertheilung der Bewegung der Nadel innerhalb der täglichen Periode zeigt sich nun auch in den zwischen den beiden Minimis liegenden Morgenstunden von 1^h 30′ Nachts bis 8^h 15′ Morgens, denn, statt einer Schwingung, die man zu erwarten berechtigt scheint, finden sich zwei kleine, nämlich:

Min. 1^h 15′=18,42	zwischenl. Min.	Max. 6^h 15′=18,56
Max. 3 30=18,55	4^h 30′=18,49	Min. 8 15=18,407
Untersch. = 0,13=1′ 53″		Untersch. = 0,163=2′14″

Sehen wir das zwischenliegende Minimum als zufällig an, so würde die zweite Schwingung der Nadel 7 St. 30′, in Beziehung auf die Zeit also der dritte, in Beziehung auf die Gröſse der vierte Theil der ersteren seyn.

Aber

Aber es wäre leicht möglich, dafs die geringen Schwingungen der Nadel in der Nacht, die verglichen mit den Veränderungen am Tage fast als ein Stillstehen anzusehen sind, im Mittel nur dadurch entständen, dafs die Lage der Extreme der Nacht in den verschiedenen Jahreszeiten sehr verschieden wäre. Denn da die Zeit des westlichsten Standes der Nadel mit der Zeit der gröfsten Tageswärme zusammenfällt, so könnte die kälteste Stunde des Tages ebenfalls für diese Erscheinungen von Bedeutung seyn, und da sie sehr veränderlich mit den Jahreszeiten ist, während die Zeit der gröfsten Tageswärme ziemlich unveränderlich bleibt, so würde die nächtliche Schwingung in jeder einzelnen Beobachtung deutlicher wahrzunehmen seyn, als im Mittel.

In folgender Tafel sind, um diefs zu untersuchen, die Extreme zusammengestellt.

Tabelle der Extreme in Freiberg.

Datum.	Zeit.		In Millimeter.			Untersch. in Bogentheilen.
	Min.	Max.	Min.	Max.	Unt.	
1828.						
13. Oct.	9^h	2^h	18,69	19,39	0,70	10′ 8″,7
14. -	9 30′	2	18,60	19,40	0,80	11 37 ,7
2. Nov.	9	12	18,66	19,07	0,41	5 56 ,5
3. -	8 15′—9^h 30′	1	18,70	19,18	0,48	6 57 ,4
2. Dec.	9 45′	11 45′ u. 3	18,53	18,82	0,29	4 12 ,2
3. -	9	1	18,74	18,91	0,17	2 27 ,8
1829.						
2. Jan.	8 45′	2	18,62	19,05	0,43	6 13 ,9
3. -	9	0 30′	18,54	19,13	0,59	8 33 ,1
2. Febr.	7	4 30′	18,57	18,73	0,16	2 19 ,1
3. -	7 —10?	12 45′	18,55	18,86	0,31	4 29 ,6

Bemerkungen, enthaltend die absoluten Extreme, wenn sie nicht die in der Tafel angeführten Zahlen sind.

1828, 2. Dec., absol. Max. 7^h M. 19,48. Osc. =0,95.
3. Dec., abs. Min. 0^h 30′ Nacht 18,66. Osc. =0,25.
1829, 2. Jan., absol. Min. 8^h 30′ Ab. 18,13. Osc. =0,92.
3. Febr. absol. Min. 3^h 15′ M. 18,45. Osc. =0,41.

Datum.	Zeit.		In Millimeter.			Untersch. in Bogentheilen.
	Min.	Max.	Min.	Max.	Unt.	
1829.						
2. März	9^h	1^h u. $1^h 45'$	18,39	19,10	0,71	10′ 17″,4
3. -	8 30′	11 15′	18,42	19,06	0,64	9 16 ,5
24. -	8 15	2 15′	18,15	19,06	0,91	13 11 ,3
25. -	8 30	1 30′	18,16	19,08	0,92	13 20 ,0
16. April	8 30	2	18,07	19,19	1,12	16 13 ,9
17. -	9 30	1 u. $1^h 45'$	18,30	19,18	0,88	12 45 ,2
8. Juli	7 45	1 30′	17,70	19,08	1,38	19 59 ,9
5. Aug.	8 15	1 45′	17,88	18,95	1,07	15 30 ,3
6. -	6	1 45′	18,07	19,27	1,20	17 23 ,4
1. Oct.	7 45	1	18,32	19,18	0,86	12 27 ,9
2. -	8 15	1 30′	18,34	19,30	0,96	13 54 ,8
19. Dec.	9 15	0 30′	18,63	19,33	0,70	10 8 ,7
20. -	10 45	1 30′	18,27	19,35	1,08	15 39 ,2
1830.						
20. März	8 20	2	18,13	19,06	0,93	13 33 ,0
21. -	8	1 40′	18,10	19,00	0,90	13 2 ,5
4. Mai	9	1	18,13	19,06	0,93	13 28 ,7
5. -	6	1 20′	17,90	19,10	1,20	17 23 ,4
21. Juni	6	12	18,38	18,92	0,54	7 49 ,5
22. -	8 20	1 40′	18,02	18,94	0,92	13 19 ,9
6. Aug.	7	0 40′	18,215	19,125	0,91	13 12 ,2
7. -	5	1 20′	18,24	19,44	1,20	17 25 ,2

Bemerkungen, enthaltend die absoluten Extreme, wenn sie nicht die in der Tafel angeführten Zahlen sind.

1829, 2. März, absol. Min. $10^h 30'$ Ab. 18,02. Osc. = 1,08.
17. Apr., absol. Min. $7^h 15'$ Ab. 17,92. Osc. = 1,26.
1. Oct. absol. Min. 11^h Ab. 18,275. Osc. = 0,90.
2. Oct. absol. Min. $8^h 45'$ 18,29. Osc. = 1,01.
19. Dec. absol. Min. $4^h 45'$ Ab. 17,98 Osc. = 1,35.
20. Dec., siehe folgende Tabelle. Osc. = 2,40.
1830, 4. Mai, absol. Min. $11^h 40'$ Ab. 17,85 Osc. = 1,21.
5. Mai, absolut. Min. 12^h N. 17,42. Osc. = 1,68.

Diese Zusammenstellung zeigt:

1) Die Zeit des Maximum scheint unabhängig von den

Jahreszeiten zu seyn zwischen 1 und 2 Uhr Nachmittags.

2) Die Zeit des Minimums scheint in den Sommermonaten früher einzutreten, als in den Wintermonaten 6—9.

3) Die Gröfse der Veränderungen ist bedeutender im Sommer, als im Winter (die unregelmäfsigen Schwankungen der Nadel am 20. Dec. bilden auch hier eine Ausnahme), denn sie war:

	mm.	
Octob. Nov.	=0,702	=10′ 10″,5
Dec. bis Febr.	=0,466	= 6 45 ,4
März bis Mai	=0,914	=13 15 ,2
Juni bis Aug.	=1,031	=14 57 ,2
im Mittel	=0,784	=11 21 ,9

Vergleichen wir hiermit die Extreme des Nachts, so finden wir:

Datum.	Zeit.		In Millimeter.			Untersch. in Bogentheilen
	Min.	Max.	Min.	Max.	Unt.	
1828.						
14. Oct.	0h 30′ Morg.	5h Morg.	18,66	18,87	0,11	3′ 2″,6
3. Nov.	1 45 -	5 -	18,71	18,77	0,06	52 ,2
2. Dec.	4 30 Ab.	7 30 -	18,57	18,78	0,21	3 2 ,6
2. Jan.	9 45 -	1 30 -	17,81	18,81	1,00	14 29 ,4
3. Febr	3 45 Morg.	5 45 -	18,45	18,58	0,13	1 53
2. März	10 30 Ab.	5 15 -	18,02	18,58	0,56	8 6 ,9
17. Apr.	1 Morg.	6 15 -	18,14	18,42	0,30	4 3 ,5
17. Apr.	7 15 Ab.	0 45 -	17,92	18,67	0,75	10 52 ,1
8. Jul.	8 45 -	3 15 -	18,21	18,61	0,40	5 47 ,8
1 Oct.	11 -	2 15 -	18,28	18,63	0,35	5 4 ,3
19. bis 20. Dec.	0 45 Morg.	7 -	17,20	19,60	2,40	34 46 ,7
20. März	11 20 Ab.	2 40 -	18,25	18,94	0,69	9 55 ,5
5. Mai	1 Morg.	3 40 -	17,63	18,50	0,87	12 46 ,4
6. Aug.	9 20 -	3 -	18,25	18,67	0,42	6 5 ,2

Bemerkungen. 1828, 2. Dec. 1829, 2. Jan., 3. Febr., 2. März, 17. Apr. mehrere Schwingungen. 20. Dec., dazwischen noch eine starke Schwingung. Wenn unter Min. Abend steht, ist die Stunde des Max. die des folgenden Tages.

Am 25. März, am 7. Juli 1829, und 21. Juni 1830 waren so viele einzelne Schwingungen, dafs die Lage der Extreme nicht bestimmt werden konnte. In der Nacht vom 5. zum 6. August bewegte sich die Nadel langsam mit geringen Schwingungen nach Ost.

Die Lage des zweiten Minimum und Maximum ist daher viel veränderlicher, als die des ersten, jenes fällt zwischen 8^h und 1^h Nachts, dieses zwischen 3^h und 7^h Morgens. Eine regelmäfsige Verrückung derselben mit den Jahreszeiten geht aus den bisherigen Beobachtungen wenigstens nicht hervor. Ueberhaupt sind die unbestimmten Schwankungen der Nadel des Nachts mit der entschiedenen Bewegung derselben am Tage durchaus nicht zu vergleichen.

Um nun die Gesammterscheinung so viel als möglich von Zufälligkeiten befreit zu erhalten, habe ich die vier in jeder Stunde der Beobachtungen von 1828 und 1829 abgelesenen Stände, und die drei stündlich in den Beobachtungen von 1830 aufgezeichneten als gleichzeitig betrachtet, und so 24 Zahlen erhalten, von denen jede aus 16 tägigen Beobachtungen abgeleitet ist, und zwar das Mittel aus 61 Beobachtungen.

1 Uhr bedeutet daher die Beobachtung von 1 bis 2 u. s. f.

Wir erhalten dann folgendes Resultat:

1) Bewegung der Nacht nach West

Morgen.	8^h	9^h	10^h	11^h	Mittag	1^h
	18,392	18,419	18,577	18,799	18,969	19,02

2) Bewegung der Nadel nach Ost

Abend.	2^h	3^h	4^h	5^h	6^h	7^h
	18,972	18,858	18,719	18,698	18,62	18,556
	8^h	9^h	10^h			
	18,524	18,489	18,457			
				11^h	Mittern.	1^h
				18,475	18,444	18,407.

3) Geringe Oscillationen nach Mitternacht.

Erste.	2^h	3^h	4^h
	18,499	18,519	18,491
Zweite.	5^h	6^h	7^h
	18,491	18,502	18,434.

Da vom 5. Aug. 1829 an die Beobachtungen um 4^h Morgens beginnen, so können noch sechs Tage für die letzten vier Stunden mit aufgenommen werden, nämlich 5. Aug., 1. Oct., 19. Dec. 1829, und 20. März, 4. Mai, 21. Juni 1830. Man erhält dann als Mittel aus 22 Tagen und 82 Beobachtungen:

Morgens	4^h	5^h	6^h	7^h
	18,472	18,474	18,473	18,399.

Diefs scheinbare Stillstehen der Nadel zeigt, dafs in der Nacht wohl nur eine Oscillation anzunehmen ist, welche aber so veränderlich ist, dafs im Mittel die Oscillationen der einzelnen Tage einander verdecken. Es bedarf daher einer gröfsern Anzahl Nachtbeobachtungen, um über dieselben etwas Bestimmtes feststellen zu können. Als Endresultat unserer Untersuchung würde sich also ergeben:

Die Magnetnadel bewegt sich von Morgens 8 Uhr, wo sie am weitesten östlich steht, bis gegen 2 Uhr rasch nach West, und geht dann (mit einer geringen Unterbrechung um 10 Uhr Abends) bis 1 Uhr Morgens allmälig bis zu ihrem östlichsten Stande zurück. Dieser ersten grofsen Schwingung folgt eine kleine, nur 7 Stunden dauernde, welche nicht an so bestimmte Stunden, als die frühere fixirt, mehr als ein unbestimmtes Schwanken erscheint, und so unbedeutend ist, dafs die Nadel fast als ruhig anzusehen ist. Wie bei den barometrischen täglichen Oscillationen, an welche sich die magnetischen so unverkennbar anschliefsen, scheint die Vertheilung der Wärme innerhalb der täglichen Periode in den verschiedenen Jahreszeiten einen Einflufs zu haben. Doch be-

dürfen die früher angeführten Resultate einer Bewährung durch vervielfältigte Beobachtungen.

Die passendste Zeit, die Declination zu beobachten, ohne eine Correction wegen der täglichen Veränderung anzubringen, ist 10½ Uhr Morgens, denn obgleich die Nadel zweimal durch den magnetischen Meridian des Tages hindurchgeht, nämlich $10^h 30'$ und $6^h 30'$ Ab., so ist der zweite Durchgang an einzelnen Tagen weniger als der erste an eine bestimmte Stunde geknüpft, was man im Voraus aus der rascheren Bewegung der Nadel in den Morgenstunden vermuthen konnte, durch folgende Tafel aufserdem bestätigt wird, in welcher bei der Reduction auf Bogen 0° 0′ ein willkührlicher Anfangspunkt ist, derselbe welcher in den Tafeln der Beobachtungen angenommen ist.

Lage des Mittels in Freiberg.

Tag.	Mittel.	Bogen.	Vorm.	Nachm.	Max.	Min.
1828.						
13. Oct.	19,01	+1′53″	11h 5′	4h 55′	+0,38	—0,32
2. Nov.	18,814	—0 57 ,5	10 50	4 40	+0,256	—0,214
2. Dec.	18,724	—2 15 ,7	11 20	4 55	+0,10	—0,19
1829.						
2. Jan.	18,708	—2 29 ,6	10 15	5 35	+0,342	—0,088
2. Febr.	18,604	—4	9 10	8 10	+0,106	—0,034
2. März *)	18,624	—3 42 ,6	10 25	6 55	+0,476	—0 234
24. -	18,542	—4 54	10 20	7 10	+0,518	—0,392
16. Apr.	18,535	—5	10 25	9 45	+0,655	—0,465
17. -	18,549	—4 47 ,9	10 5	6 10	+0,631	—0,249
8. Jul.	18,605	—3 59 ,1	10 55	4 15	+0,475	—0,905
5. Aug.	18,388	—7 7 ,8	11 15	5 45	+0,562	—0,508
1. Oct.	18,637	—3 30 ,4	10 20	6 30	+0,543	—0,317
19. Dec.	18,635	—3 33	9 15	4 5	+0,695	—0,00
1830.						
20. März	18,634	—3 33 ,9	10 50	4 20	+0,431	—0,504
4. Mai	18,380	—7 14 ,8	9 50	8 35	+0,680	—0,250
20. Jun.	18,573	—4 23 ,5	10 5	7 5	+0,188	—0,347
6. Aug.	18,598	—4 7 ,6	9 20	5 25	+0,527	—0,388

*) Der Faden, an welchem die Nadel hing, war in der Zwischen-

2. Tägliche Veränderungen der Declination in Freiberg, verglichen mit den correspondirenden Beobachtungen von Berlin, Petersburg, Kasan und Nicolajew *).

Die aus den Freiberger Beobachtungen abgeleiteten Resultate schliefsen sich so nahe an die Ergebnisse der

zeit gerissen. Die Nadel scheint bei dieser neuen Aufhängung ziemlich die vorige Lage behalten zu haben.

*) Die Instrumente in Freiberg und Kasan sind so getheilt, dafs eine Zunahme der Millimeter ein Wachsen der westlichen Abweichung des Nordendes bedeutet, in Nicolajew hingegen nehmen die Millimeter zu, wenn die westliche Abweichung des Nordendes abnimmt.

Zur Vergleichung des Werthes der Veränderungen dienen folgende durch directe Messungen erhaltene Bestimmungen.

Es beträgt in Berlin	ein Millimeter	903",3	im Bogen
- - - Freiberg	- -	870 ,3	- -
- - - Kasan	- -	870 ,7	- -
- - - Nicolajew	- -	867 ,7	- -

Das Instrument in Berlin, an welchem bis zu Anfang 1830 beobachtet wurde, war so getheilt, dafs eine Zunahme der Millimeter ein Wachsen der westlichen Abweichung des Nordendes bezeichnete, also wie in Freiberg und Kasan. Das von Hrn. Pistor verfertigte, an welchem seit dem Juni beobachtet wird, ist hingegen so getheilt, dafs eine Zunahme der Millimeter eine Abnahme der westlichen Abweichung des Nordendes bedeutet, also wie das in Nicolajew. Die Beobachtungen des März sind Ablesungen auf der Elfenbeinskale des Nordendes ohne Verschiebung des Mikroskops. Da an jedem Ende der Nadel eine getheilte Elfenbeinskale befestigt ist, so kann auf eine doppelte Art beobachtet werden, entweder durch Ablesung der Theile der Elfenbeinskale mittelst des unverrückt bleibenden Mikroskops, oder durch Einstellen des Fadenkreuzes des verschieblichen Mikroskops auf den mittleren Strich der Nadel. Bei der ersten Art der Beobachtung ist es vortheilhaft, dafs man das Instrument gar nicht berührt, die Zehntel müssen aber geschätzt werden; bei der zweiten Art der Beobachtung durch Verschiebung der Mikroskope erhält man unmittelbar vermittelst der Nonien Hunderttheile der Millimeter. Da die Schrauben einen so gleichförmigen Gang haben, dafs bei dem Einstellen das Instrument kaum erschüttert wird, so ist bei den Berliner Beobachtungen

früher zu Upsala, Stockholm, Paris, London und Berlin angestellten Beobachtungen an, dafs, wäre es nur darum zu thun, zu zeigen, dafs die für einen Ort gefundene Regel der Bewegungen der Nadel anwendbar sey auch auf andere Orte, unsere Beobachtungen nur eine Bestätigung und Erweiterung früher bekannter Thatsachen enthielten. Die Vervollkommnung der Instrumente erlaubt aber einen Schritt weiter zu gehen, in den correspondirenden Beobachtungen nicht allein das Gleichartige festzuhalten, sondern Anomalien aufzusuchen, welche, unmotivirt durch äufsere physikalische Bedingungen, wie sie erscheinen, auf einen Zusammenhang der magnetischen Oscillationen mit andern Naturerscheinungen deuten, welchen nachzuweisen die Aufgabe späterer Beobachtungen seyn wird.

Diese Anomalien können natürlich erst bestimmt werden, nachdem das Gemeinsame der Declinationsänderungen an verschiedenen Orten innerhalb der täglichen Periode nachgewiesen ist, und davon geben die in den Tafeln parallel neben einander gestellten Beobachtungen so überzeugende Belege, dafs *ein* Beispiel genügte: die Veränderungen am 1. und 2. October, welche Taf. II. Fig. 2. graphisch dargestellt sind.

Der vollkommene Parallelismus der Curven von Berlin und Freiberg bestätigt zunächst das von Cassini im Jahr 1782 durch 80 Fufs unter der Oberfläche der Erde in den Kellern der Pariser Sternwarte angestellte Beobachtungen gefundene Resultat:

das Mikroskop des Nordendes verschoben worden, der Stand des Südendes hingegen unmittelbar auf der Elfenbeinskale bestimmt. Es ist diefs die in den Tafeln pp. überschriebene Columne, die daneben auf Millimeter reducirt ist. Bei starken Veränderungen mufste allerdings das Mikroskop verschoben werden, es steht dann in den Tafeln: Ausgangspunkt verändert. Da die Nadel sehr selten vollkommen ruhig erscheint, so ist unter der Columne: Oscillation, angegeben, wie viel diese in Theilen der Elfenbeinskale betrugen. 1 Theil desselben ist $=0^{mm},3$.

dafs die täglichen Veränderungen der Declination der Magnetnadel in einer Tiefe, wo die täglichen Temperaturveränderungen aufhören, eben so stattfinden, als an der Oberfläche der Erde.

Derselbe Parallelismus zeigt sich nun auch bei den übrigen Curven, vom botnischen Meerbusen bis zum schwarzen Meere, von der asiatischen Grenze bis in die Mitte Deutschlands überall dieselbe Erscheinung.

Aber jener Parallelismus der Curven ist nicht so zu verstehen, dafs, wo ich auch in gleicher nördlicher Breite Magnetnadeln unter den verschiedensten Meridianen aufhänge, die Richtungen derselben zu jeder Zeit des Tages denselben Winkel mit einander machen; die Oscillation an jedem Orte hängt vielmehr ab vom Durchgange der Sonne durch den Meridian desselben, so dafs also in Kasan die westliche Elongation zwei Stunden früher eintritt, als in Berlin (an beiden Orten nämlich um dieselbe Stunde). Die Erscheinung ist also so zu denken, als wenn ein leiser Ostwind mit der Sonne die Erde umkreiste, welcher die Nordenden der Nadeln, eine nach der andern, nach Westen führt, die, nachdem die Sonne durch den Meridian hindurchgegangen ist, sich selbst überlassen, wieder langsam nach ihrem früheren Standpunkt zurückgehen, bis die Sonne des folgenden Tages sie von Neuem erregt.

Folgende Tafel, in welcher die mittleren Oscillationen von zehn correspondirenden Tagen zusammengestellt sind, enthält davon die Belege. Die Zeit ist in Petersburg Petersburger, in Freiberg Freiberger u. s. f., die Tage: 1829, 1. 2. Oct.; 1830, 20. 21. März, 4. 5. Mai, 20. 21. Juni, 6. 7. August. Da die Veränderungen im December so sehr unregelmäfsig waren, so schien es passender, hier, wo es auf eine Vergleichung des Regelmäfsigen ankommt, sie bei der Berechnung nicht mit zu benutzen.

	Freiberg.	Kasan.	Nicolajew.	Petersburg.
7	18,284	13,057	22,765	26′ 27″
8	18,240	13,018	22,824	25 56 ,7
9	18,295	13,007	22,791	26 36
10	18,485	13,089	22,737	28 29
11	18,754	13,278	22,435	31 54 ,2
Mittag 12	18,958	13,522	22,296	35 50
1	19,081	13,706	22,085	37 30 ,5
2	19,054	13,738	22,071	38 6 ,8
3	18,895	13,692	22,197	36 26
4	18,774	13,585	22,307	34 34 ,7
5	18,652	13,437	22,407	32 22 ,2
6	18,565	13,370	22,478	31 23 ,9

Es fällt also in	Freiberg	Kasan	Nicolajew	Petersb.
das Maximum	8	9	8	8
das Minimum	1	2	2	2
die tägl. Oscill. beträgt	0,841	0,731	0,753	—
im Bogen	12′11″9	10′36″,5	10′53″,4	12′10″,1.

Die Zeit ist also an den verschiedenen Orten nahe dieselbe, da, wenn nur stündliche Beobachtungen unterschieden werden, die Differenz um eine Stunde an demselben Orte sehr häufig vorkommt. Die Gröſse der Oscillation scheint mit der Breite zuzunehmen, und da, wo die störenden Ursachen an der Oberfläche der Erde wegfallen, in Freiberg nämlich, ebenfalls gröſser zu seyn.

Folgende Tafeln enthalten die Extreme der einzelnen correspondirenden Beobachtungen der Zeit und Gröſse nach mit einander verglichen.

Lage der Extreme am Tage.

		Minimum des Morgens. Freiberg.	Berlin.	Kasan.	Petersb.	Nicolaj.
1829.	März 24.	8h 15′	8h			
	- 25.	8 30	8			
	Apr. 16.	8 30	7			
	- 17.	9 30	9 30′			
	Juli 8.	7 45	8			
	Aug. 5.	8 15	8	8h		
	- 6.	5	6	8		
	Oct. 1.	7 45	8	8	8h	8h
	- 2.	8 15	8	9	9	9
	Dec. 19.	unregelmäſsige Oscillationen				
	- 20.		-	-	-	-
1830.	März 20.	8h 20′	8h	8h	8h	9h
	- 21.	8	8	8 20′	8	9
	Mai 4.	9	—	9	9	7 30′
	- 5.	8	—	9	7 40′	7 20
	Juni 20.	6	6	6 40	7 10	7 30
	- 21.	8 20	8	6 40	9 20	7 20
	Aug. 6.	7	7	8 30	7 40	7 20
	- 7.	5	6	8	7 20	7 20

		Maximum des Nachmittags. Freiberg.	Berlin.	Kasan.	Petersb.	Nicolaj.
1829.	März 24.	2h 15′	2h			
	- 25.	1 30	1			
	Apr. 16.	2	2			
	- 17.	1 45	2			
	Juli 8.	1 30	2			
	Aug. 5.	1 45	2	2h		
	- 6.	1 45	2	2		
	Oct. 1.	1	1	2	2h	1h
	- 2.	1 30	1	2	1	1
	Dec. 19.	unregelmäſsige Oscillationen				
	- 20.		-	-	-	-
1830.	März 20.	2h	1h	1h 40′	2h	3h
	- 21.	1 20′	1	1 40	1	2
	Mai 4.	1	—	1 20	2	12 30′
	- 5.	1 20	—	3 20	2 40′	1
	Juni 20.	12	2	1 40	1	1 10
	- 21.	1 40	1	1	4 20	2
	Aug. 6.	12 20	1	1 50	1 40	1 50
	- 7.	1 20	1	1 50	1 40	1 50

Gröfse der täglichen Veränderung.

		Freiberg.	Berlin.	Kasan.	Petersb.	Nicolaj.
1829. März	24.	13'11".3	11'44",6			
-	25.	13 20	12 38 ,8			
Apr.	16.	16 13 ,9	16 42 ,7			
-	17.	12 45 ,2	7 54 ,3			
Juli	8.	19 59 ,9	13 46 ,6			
Aug.	5.	15 30 ,3	3 50 ,3	14'41",2		
-	6.	17 23 ,4	6 5 ,9	12 41 ,8		
Oct.	1.	12 27 ,9	12 52 ,4	10 18 ,2	13'45"	10'42",1
-	2.	13 54 ,8	15 7 ,9	11 32 ,2	15 45	12 24 ,1
Dec.	19.	unregelmäfsige Oscillationen				
-	20.	-	-	-	-	-
1830. März	20.	13'33"	12'25",3	9'52",1	10'55"	10' 7",3
-	21.	13 2 ,5	14 13 ,7	9 17 ,2	12 15	10 50 ,7
Mai	4.	13 28 ,7	—	13 36	13 30	12 47 ,8
-	5.	15	—	12 37 ,5	17 15	11 55 ,9
Juni	20.	7 49 ,5	8 57 ,4	10 31 ,3	10 45	8 14 ,6
-	21.	13 19 ,9	15 48 ,5	14 13 ,3	10	11 47 ,1
Aug.	6.	13 12 ,2	13 46 ,6	13 34 ,1	16	14 3 ,4
-	7.	17 23 ,5	17 23 ,4	13 34 ,1	18	12 54 ,8

So grofs die Uebereinstimmung der einzelnen Orte in Beziehung auf die Zeit der Extreme ist, denn die Abweichungen sind, obgleich der Zeit nach nicht unerheblich, doch in der Regel durch sehr geringe quantitative Unterschiede erzeugt, so auffallend sind die Unterschiede, welche sich in der Gröfse der täglichen Veränderung zeigen.

Vergleichen wir zunächst Freiberg und Berlin, so finden wir eine nahe Uebereinstimmung am 24. und 25. März, 16. April, 1. und 2. October 1829, am 20. und 21. März, 20. und 21. Juni, 6. und 7. August 1830; einen sehr bedeutenden Unterschied aber am 17. April und 5. und 6. August 1829. Da die Nadel zu schwer ist, um von einem einfachen Faden getragen zu werden, so wäre die Vermuthung erlaubt, dafs die Torsion der Fäden in Berlin eine andere sey, als in Freiberg. Diefs kann aber nicht der Grund der Erscheinung seyn, denn es ist zu unwahrscheinlich, eine Aenderung der Torsion

innerhalb 24 Stunden anzunehmen, welche den Schwingungsbogen am 17. April um die Hälfte verkleinerte, da er am 16. dem in Freiberg bis auf eine halbe Minute gleich war. Es könnte daher noch angenommen werden, dafs durch Veränderungen an der Oberfläche der Erde Störungen eintreten, welche im Schacht, wo die Temperatur fast als vollkommen constant anzusehen ist, nicht bemerklich wären. Aber auch diese Vermuthung wird durch die Beobachtungen als ungenügend widerlegt, da am 5. und 6. August, wo in Berlin die Veränderung auffallend klein ist, die Curve von Kasan sich nahe an die Freiberger anschliefst. Aufserdem kann es nicht an dem Berliner Instrument liegen, denn am 20. und 21. Juni 1830, wo Berlin und Freiberg fast vollkommen übereinstimmen, finden wir in Petersburg am zweiten Tage eine schwächere Oscillation. Da nun am 1. und 2. October die Oscillationen aller Beobachtungsorte in dem Grade übereinstimmen, dafs am ersten überall die Oscillation kleiner ist, als am zweiten, wir also zu der Annahme berechtigt sind, dafs es allgemeine Ursachen gebe, welche an einem Tage die Gröfse der Schwingung gegen die des vorhergehenden vermehren oder verringern, so müssen wir auch annehmen, dafs solche Ursachen manchmal local wirken.

Es folgt hieraus unmittelbar, dafs es sehr gewagt wäre, aus einzelnstehenden Beobachtungen etwas über den Zusammenhang feststellen zu wollen, welcher zwischen den magnetischen Constanten eines Beobachtungsortes und der Gröfse der täglichen Veränderung an demselben stattfindet. Denn wenn auch aus einer Inclination-, Declination- und Intensitätsbeobachtung die mittlere Inclination, Declination und Intensität mit Berücksichtigung der Jahreszeit nahe geschlossen werden kann, so gilt diefs doch keinesweges für die tägliche Veränderung. Ja selbst gleichzeitige Beobachtungen würden ganz unzuverlässige Resultate geben, denn am 5. August z. B. hätte man die Veränderung in Berlin vier Mal kleiner gefunden, als in Kasan, am 21. März hingegen fast $\frac{1}{4}$ Mal gröfser in Berlin, als in Kasan.

Hiermit stimmen die Beobachtungen, welche Herr Dr. Erman in Rufsland angestellt hat, überein. Er fand nämlich:

Ort.	Zeit.	Declination.	Inclination.	Intensit.	tägl. Veränd	Gleichzeitige Beobachtungen.
	1828.					
Petersburg.	Juni 12.—14.	6° 47',31 W.	71° 12',40	1,4105	18' 26",7	
Moscau	Juli 26.—28.	3 1,66 -	68 58,75	1,4055	19 0 ,8	
Katherinenb.	Sept. 1.— 2.	O.	69 22,59	1,5013	11 52 ,0	
Tobolsk	Nov. 3.—11.	9 36,40 O.	71	1,5398	2 30 ,0	Freib. 2.Nov. 5' 56",5, 3.Nov. 6' 57",4
	1829.					
Irkutzk	März 1.— 6.	2 2,55 -	68 6,5	1,5980	3 10 ,0	Freib. 2.März 10 17 ,4, 3.März 9 16 ,5
Jakutzk	Apr. 8.—17.	5 54,95 -	74 16,45	1,6641	21 21 ,0	Freib. 16.Apr. 16 13 ,9, 17.Apr. 12 45 ,2 Berl. 16.Apr. 16 42 ,7, 17.Apr. 6 33

Selbst mit Berücksichtigung des Einflusses der Jahreszeiten, welchen man, wie die correspondirenden Freiberger Beobachtungen zeigen, nicht vernachlässigen darf, sind die gefundenen Unterschiede doch zu bedeutend, um sie als constante locale Anomalien anzusehen. Wie verwickelt auch das Gesetz seyn mag, durch welches die tägliche Veränderung an die magnetischen Constanten geknüpft ist, so complicirt kann es nicht seyn, dafs jene Zahlen ein Ausdruck desselben wären. Wir sehen daher die kleine Schwingung in Tobolsk und Irkutzk als eine Anomalie der Zeit nach an, wie uns Berlin im August eine ähnliche zeigte, nicht als eine des Ortes.

Die Natur der Erscheinung wird sich nach der folgenden Tabelle am besten beurtheilen lassen, in welcher die Differenzen der Beobachtungen von Berlin und Freiberg vom 16. und 17. April und vom 5. und 6. August auf Bogen reducirt enthalten sind.

	16. April. Unterschied.	17. April. Unterschied.	5. August. Unterschied.	6. August. Unterschied.
4^h			30′ 35″	29′ 10″,6
5			31 9,8	29 48,6
6	30′ 23″,6	36′ 10″,2	31 59	32 13,4
7	30 4	36 24,5	33 54,8	32 8,7
8	30 43,5	35 27,7	33 36,8	30 25,4
9	31 0 9	35 55,9	33 33,6	29 20,7
10	31 19,8	35 18	32 33,8	27 50,9
11	30 15,3	34 26,1	29 50,6	25 51,2
Mittag 12	31 12,0	32 19,8	25 45,3	22 19
1	30 52,9	31 20	23 34,8	21 1,6
2	31 24,9	32 8,4	22 44 7,	20 50,1
3	31 15	33 15	24 11,7	21 25,7
4	30 42,8	34 16,6	25 46,3	23 11,8
5	31 13,6	33 54,2	26 50,1	25 36,6
6	31 20,2	36 11,5	27 54,7	25 59,7
7	33 32,7	43 12,6	27 2,8	25 7,5
8	30 5,6	37 44,8	27 11,2	24 49,1
9	34 41,5	36 45	28 29,9	24 57,8
10	35 25,7	35 54,8	28 2,8	25 57,6

	16. April. Unterschied.	17. April. Unterschied.	5. August. Unterschied.	6. August. Unterschied.
11ʰ	35′ 24″,7	35′ 56″,9	28′ 30″.5	26′ 18″,9
12	35 28 ,8	37 40	28 20 ,8	26 6
1	37 36 ,0	36 13 ,2	28 55 ,6	
2	35 59 ,1	37 44	29 4 ,3	
3	36 0 ,5	36 53 ,7	28 55 ,6	
4	36 0 ,5	36 19 ,9		
5	36 0 ,5	36 46		

Es ist wohl auffallend, dafs, nachdem am 16. April die Bewegungen der Nadel 12 Stunden lang an beiden Orten einander so entsprechen, dafs der Winkel, welchen sie mit einander machen, bis auf eine Minute derselbe bleibt, von 9 Uhr Abends an bis 11 Uhr Morgens am 17. der Unterschied ihrer Richtung 4 bis 6 Minuten gröfser ist als vorher. Welche Kraft ist es, die, indem sie in Berlin am 17. die Elongation der Schwingung fast um die Hälfte vermindert, zugleich den magnetischen Meridian um 2′ 33″ verrückt, während in Freiberg die Aenderung desselben im Mittel von 24 Stunden nur 12″ beträgt, und jene Hemmung der Oscillation weit geringer ist. Wie schwierig wird es seyn, Declinationsbeobachtungen für die tägliche Variation zu corrigiren, wenn selbst im Mittel von 24stündlichen Beobachtungen, also nach directer Elimination derselben, an zwei auf einander folgenden Tagen Unterschiede bleiben, welche 17 Mal gröfser sind, als der bei einer einzelnen Beobachtung nach richtigem Einstellen mögliche Ablesungsfehler

Noch merkwürdiger sind die Erscheinungen am 5. und 6. August. Welche Kraft hemmt hier in Berlin die Bewegung der Nadel, dafs sie, verglichen mit der Schwingung in Freiberg, fast unbeweglich erscheint. Hängt diefs vielleicht damit zusammen, dafs vom 8. Juli bis 5. August die mittlere westliche Declination in Freiberg abgenommen hat, während sie in Berlin stark zugenommen zu haben scheint, denn wir finden:

Ber-

	Berlin.	Freiberg.
8 Juli	14,915	18,605
5. August	15,779	18,388
	+ 0,864=13′	− 0,217=3′ 8″

Woher kommt es endlich, dafs am 6. August in Kasan die tägliche Veränderung kleiner ist, als am vorhergehenden Tage, da doch in Freiberg und Berlin gerade das Entgegengesetzte stattfindet?

Dürften wir es als erwiesen annehmen, dafs Anomalien in der Gröfse der täglichen Veränderung mit Declinationsunterschieden, die vielleicht eben so local als jene sind, zusammenhängen, so folgt doch daraus nicht, dafs jede solche Anomalie allein durch eine Verrückung des magnetischen Meridians zu erklären sey. Denn da an den Instrumenten keine Vorrichtung vorhanden ist, um das Azimuth der Scale zu ermitteln und sich von seiner Unveränderlichkeit zu überzeugen, so kann überhaupt über die Declinationsverschiedenheit selbst ein Zweifel erhoben werden, wenigstens für die Differenz zwischen Juli und August. Es wäre aber eben so leicht möglich, dafs Intensitätsänderungen mit jener Verringerung der Schwingungsweite zusammenfielen, dafs überhaupt nicht jede Störung durch dieselbe Ursache bedingt sey.

Scheint aus den bisherigen Untersuchungen zu folgen, dafs mannigfache Ursachen bald local, bald allgemein wirkend auf die Gröfse der täglichen Veränderung Einflufs haben, so wird die Declination der Magnetnadel, an verschiedenen Tagen zu derselben Stunde aufgezeichnet, eine innerhalb gewisser Grenzen veränderliche Gröfse seyn. Welches diese Grenzen sind, wird aus der Tafel XVI. hervorgehen, in welcher eine Reihe täglich, ungefähr zur Zeit des Maximum der westlichen Abweichung, angestellter Beobachtungen aufgezeichnet sind, welche aufserdem vielleicht dadurch einiges Interesse erhalten, dafs

sie vor und während der heftigen Kälteperiode des vorigen Winters angestellt wurden.

Störungen.

Welche Ansicht wir uns auch von den sonderbaren Anomalien bilden mögen, welche, in Beziehung auf die Gröſse der täglichen Veränderung, sich bei einer Vergleichung correspondirender Beobachtungen zeigen, so sind sie doch wesentlich verschieden von den Störungen des gesetzmäſsigen Ganges der Nadel, von welchem sich einige sehr auffallende Beispiele in unsern Beobachtungen finden. Diese Störungen zeigen sich in der Regel auf eine doppelte Art, als ein unruhiges Schwingen der Nadel und als eine Abweichung von dem gewöhnlichen Stande, wenn man aus diesen Schwingungen das Mittel nimmt. Diese Schwingungen sind am vollständigsten in Berlin beobachtet worden, aber es ist so schwierig, die durch zufällige Erschütterungen, kleine Luftströme (welche bei dem Beobachten mit Licht nothwendig sich erzeugen, und durch die Wärme des Körpers, in einem kleinen ungeheitzten Raume gewiſs auch bei der sorgfältigsten Verschlieſsung des Kastens häufig bedingt (sind, entstandenen, von denen, welche magnetischer Natur sind, zu unterscheiden, daſs über den quantitativen Werth derselben in vielen Fällen wohl Zweifel erhoben werden dürften. Nach eigener Erfahrung glauben wir wenigstens dem beistimmen zu dürfen, was Cassini über diese Zitterungen sagt, die bekanntlich an der Oberfläche der Erde und bei schwach magnetischen Nadeln bedeutender sind, als bei constanter Temperatur in der Tiefe und bei sehr stark magnetisirte Nadeln.

In das Detail der zahlreichen Unregelmäſsigkeiten einzugehen, die sich in den Beobachtungen einzelner Tage bald mehr local, bald allgemeiner zeigen, würde zu weit führen. Aus einer Vergleichung derselben scheint hervorzugehen:

dafs die unregelmäfsigen Veränderungen der Nadel mit der geographischen Breite abnehmen.

Einen Einflufs der geographischen Länge werden spätere ausgedehntere Beobachtungen vielleicht ergeben. Die Kasaner Beobachtungen scheinen auf einen solchen zu deuten.

Es mag daher genügen, zwei Beispiele starker Störungen näher zu betrachten, welche sich sowohl durch die Natur der Veränderungen der Nadel selbst, als durch die sie begleitenden äufseren Bedingungen wesentlich zu unterscheiden scheinen. Es sind diefs die Veränderungen der Nadel am 19. und 20. Dec., und am 4. und 5. Mai, welche Taf. II. Fig. 1. und Taf. III. Fig. 1. graphisch dargestellt sind, und zwar in demselben Maafs als die Beobachtungen vom October, so dafs nämlich für Freiberg, mit welchem die übrigen Orte verglichen sind, die Distanz der horizontalen Linien $0^{mm},2$ beträgt, da hingegen für das Mittel aus allen Beobachtungen, Taf. III. Fig. 2., die Distanz 0,1 bedeutet. Um deutlicher aber übersehen zu können, in wie fern jene Störungen durchaus gleichzeitig an den verschiedenen Orten eintraten oder nicht, ist bei diesen beiden Zeichnungen die Meridiandifferenz berücksichtigt, die Zeit aller Orte auf Berliner Zeit reducirt.

Der Parallelismus der Curven auch bei diesen unregelmäfsigen Schwankungen beweist, dafs jene Störungen gleichzeitig und allgemein wirkten. Am 5. Mai weicht vor und während des Nordlichts die Nadel plötzlich von der gewöhnlichen Richtung ab, und zeigt die vorhergehende Nacht eine ähnliche Anomalie, ohne dafs hierdurch der gewöhnliche Gang der Nadel in den Morgenstunden unterbrochen ward. Ganz anders finden wir es am 19. und 20. December. Die Nadel, nach entgegengesetzten Richtungen hin und her schwankend, ändert fast ununterbrochen ihren Stand, so dafs die tägliche Veränderung an manchen Orten fast vollkommen verschwindet. Sind

diese so verschiedenen Erscheinungen der beiden Tage durch dieselbe Ursache bedingt oder nicht?

Die Bewegungen der Nadel in der Nacht vom 4. zum 5. Mai, welche mit denen während des Nordlichtes in der folgenden Nacht nahe übereinstimmen, beweisen, dafs wir das Nordlicht nicht als eine äufsere Ursache dieser Störungen anzusehen haben, sondern als eine bis zum leuchtenden Phänomen gesteigerte tellurische Thätigkeit, deren eine Seite jenes Leuchten ist, die andere die Schwingungen der Nadel. Die Declinationsnadel verhält sich also ungefähr wie ein atmosphärisches Elektrometer, dessen Divergenz auch die gesteigerte Spannung der Elektricität zeigt, ehe diese so grofs geworden ist, dafs der Funken überschlägt. Es ist daher eben so wenig auffallend, dafs die Nadel auch an dem Orte schwankt, über dessen Horizont das Nordlicht nicht erscheint, als dafs sie an dem Orte, wo diefs stattfindet, lange vorher schwankt.

Setzt man 7 Uhr Abends nach Petersburger Zeit am 5. Mai die Declination $=0^\circ 0' 0''$ an allen vier Beobachtungsorten, so erhält man folgende Vergleichung der Aenderungen (zu den Zahlen, welche Hr. Kupffer in diesen Ann. Bd. 18. S. 614., gegeben hat, füge ich die Freiberger hinzu), wo die steigenden negativen Zahlen eine Zunahme der östlichen Abweichung bedeuten.

	Petersburg.	Nicolajew.	Kasan.	Freiberg.
7h 00′	0′	0′	0′	0′
20	0	0	— 0 25″	+ 0′ 22″
40	0	0	+ 0 35	+ 0 30
8 00	+ 0 15″	+ 0 52″	— 0 25	+ 1 14
20	0	0	+ 0 20	+ 1 49
40	— 1 45	— 0 8	— 2 28	— 1 5
9 00	— 9 30	— 4 12	— 5 57	— 5
20	— 9 30	— 4 47	— 4 47	— 8 11
40	—10	— 7 15	—11 19	— 9 21

	Petersburg.	Nicolajew.	Kasan.	Freiberg.
10h 00	—15′ 45″	— 6′ 49″	—11′ 36″	— 7′ 54″
20	—19 30	—10 9	—15 22	— 9 47
40	—19	—11	—16 23	— 8 46
11 00	—17 15	— 9 34	-	— 7 10
20	—24 45	—10 35	-	-
40	—33	—12 28	-	-
12 00	—37 15	—13 28	-	— 7′ 2″
20	—11 30	-	-	—11 49
40	—35	-	-	—11 57
1 00	grofse Unruhe	-	-	—16 36

Anmerk. Auf der Tafel X. ist statt Mittag 12, in der zweiten Zeitcolumne, Mitternacht 12 zu lesen.

Die gröfste Veränderung betrug also in diesem Zeitraum:

in Petersburg 37′ 30″
in Freiberg 18 25
oder von 7^h bis 11^h in Petersburg 19′ 45″
Freiberg 11 36
Kasan 16 58
Nicolajew 11 52.

Es wurden an diesen Tagen in Schulzendorf, 2 Meilen von Berlin, von den HH. Ries und Moser folgende Beobachtungen der horizontalen Componente der Intensität gemacht:

Tag.	Stunde.	Dauer von 300 Oscill.	Temperatur.	Intensität auf 15° R. reducirt.
Mai 4.	4h 30 *p. m.*	910″,8	15°,4	1,00000
- -	5 49	911 ,2	15 ,6	1—0,000818
- -	6 48	909 ,2	11	1+0,00250
- -	7 55	909 ,6	9 ,6	1+0,00099
- -	8 57	910 ,8	8	1—0,00223
- -	10	909 ,2	6 ,6	1+0,00086
- -	10 55	911 ,2	5 ,8	1—0,003765
- 5.	0 *a. m.*	911 ,2	5	1—0,004015
- -	0 55	910 ,6	4	1—0,003172
- -	2 1	910 ,8	3 ,4	1—0,003610
- -	3	912 ,0	2 ,8	1—0,006230

Tag.		Stunde.		Dauer von 300 Oscill.	Temperatur.	Intensität auf 15° R. reducirt.
Mai	5.	3^h 55 *a. m.*		911″,6	2°,2	1—0,005717
-	-	4 55		911 ,6	2	1—0,005777
-	-	5 57		912 ,4	6 ,6	1—0,006145
-	-	7		913 ,0	11 ,4	1—0,006008
-	-	7 59		913 ,2	13 ,7	1—0,005757
-	-	9		914 ,0	15 ,8	1—0,006871
-	-	9 56		913 ,6	15 ,8	1—0,006000
-	-	10 55		913 ,2	16	1—0,005071
-	-	11 55		913 ,4	16 ,2	1—0,005447
-	-	12 58 *p. m.*		913 ,2	17 ,6	1—0,004593
	-	2 30		913 ,0	18 ,2	1—0,003978
-	-	6 14		911 ,4	17 ,8	1—0,000597
-	-	7 25		910 ,8	12	1—0,001020
-	6.	8 4 *a. m.*		914 ,4	15 ,3	1—0,007888
-	-	11 55		914 ,2	19 ,2	1—0,006923
-	-	4 *p. m.*		914 ,4	25 ,2	1—0,004932
-	-	7 35		913 ,0	16 ,4	1—0,004515
-	-	9 25		911 ,2	11 ,6	1—0,002017

Vergleichen wir mit den Veränderungen im Mai die des Decembers, so finden wir folgende Zahlen als gröfste Declinationsunterschiede am 19. und 20. December:

Petersburg	=56′ 30″
Berlin	=37 11
Freiberg	=34 47
Kasan	=20 49
Nicolajew	=14 26

also ebenfalls eine Abnahme der Störungen von Nord nach Süd.

Bemerkenswerth ist, dafs mit diesen unregelmäfsigen Schwingungen der Nadel eine sehr auffallende Witterungsveränderung hervortrat. In Berlin fiel eine für diese Zeit ungewöhnliche Masse Schnee so dicht, wie ich es hier selten beobachtet habe, womit eine Kälteperiode von ungewöhnlicher Dauer begann. Dafs diese Erscheinungen nicht local waren, beweisen die Beobachtungen in Kasan. Das Thermometer, welches Mitternacht

vom 19. zum 20. —6° R. stand, fiel in 24 Stunden bis —18, und stand den andern Morgen —22,6, am 26. —31, so dafs das Quecksilber im Freien gefroren seyn soll, während das Barometer die ungewöhnliche Höhe von 785,7 erreichte.

Es ist möglich, dafs der bedeckte Himmel ein Nordlicht zu beobachten verhinderte, es ist aber auch nicht unwahrscheinlich, dafs eine so plötzliche Erkältung eines so grofsen Theiles der Oberfläche der Erde auf die magnetische Vertheilung einen Einflufs äufsern könnte, ja wir scheinen durch die Entdeckung des Thermomagnetismus zu dieser Annahme berechtigt. Die letzte Tafel der Declinationsbeobachtungen zu Berlin um die Zeit des westlichen Standes an verschiedenen Tagen des vorigen Winters scheint ebenfalls Belege dafür zu enthalten, dafs plötzliche Witterungsveränderungen nicht ohne Einflufs auf die Declination der Magnetnadel sind.

(Hiebei 16 Tafeln mit sämmtlichen Originalbeobachtungen.)

V. *Ueber die Schwankungen des Kohlensäure-Gehalts der Atmosphäre;* *von Th. de Saussure.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 5. Eine vorläufige Notiz von dieser Abhandlung erhielten die Leser bereits im Bd. 90. S. 390. dies. Ann. *P.*)

---

§. I. Einleitung.

Unter den Untersuchungen, welche die Chemiker vorgenommen haben, giebt es wenige, die interessanter sind, bisher aber geringeren Erfolg hatten, als die über die Veränderungen, welche die freie Luft in ihrer Zusammensetzung erleiden soll.

Ingenhousz *) und späterhin Dalton **) glaub-

*) *Expér. sur les Végétaux, Vol. I. p.* 142. — *Philosoph. Transact. Vol. LX. part. II.*

**) *Annals of Philosoph. Vol. X. p.* 304.

ten Veränderungen in dem Sauerstoffgehalte der Atmosphäre beobachtet zu haben; allein andere Physiker fanden diese Resultate illusorisch *), was sie auch wirklich waren, denn diese Schwankungen sind zu klein, als dafs sie mittelst der bisher zu dieser Untersuchung angewandten Eudiometer bestimmt werden könnten.

Nachdem ich mich von der Unzulänglichkeit dieses Mittels überzeugt hatte, wandte ich mich zum Kohlensäuregehalt der Atmosphäre, dessen Schwankungen bis dahin noch nicht erwiesen worden waren. Meine ersten Resultate wurden im J. 1816 in der *Bibliothèque universelle, Vol. I.*, bekannt gemacht **); allein sie bedurften der Vervielfältigung; sie haben Veranlassung gegeben zu den Untersuchungen, die ich hier aus einander setzen werde, nachdem ich die Verfahrungsarten, deren man sich successiv zur Bestimmung der verhältnifsmäfsigen Menge dieses Gases bedient, geprüft habe, damit man sehe, welche Fehler hiebei begangen werden können. Der Paragraph III. enthält das Detail des Verfahrens, welches ich bei meinen letzten Beobachtungen befolgt habe; er ist blofs für Diejenigen bestimmt, welche die Beobachtungen fortsetzen wollen, und kann also von Denen überschlagen werden, die nur die Resultate kennen lernen wollen; letztere sind unter verschiedenen Titeln im Paragraph IV. zusammengestellt.

§. II. Erstes Verfahren.

Die ersten Chemiker, welche uns Vorschriften zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre hinterlassen haben ***) nehmen an, dafs die freie Luft, wenn man sie im Eudiometer mit Laugen von Aetzkalien wa-

*) Cavendish, *Philosoph. Transact. Vol. LXXII. pt.* 1.; Berthollet, *Stat. chim. Vol. I. p.* 516.; Humboldt *et* Gay-Lussac, *Journ. de phys. T. LX.*

**) Dies. Ann. Bd. 54. S. 217.

***) Fourcroy, *Syst. des conn. chimiq. Vol. I. p.* 158.; Hum-

sche, eine Volumensverringerung erleide, welche, je nach den Umständen, einem oder zwei Procenten Kohlensäure entspreche; denn sie geben an, dafs ihre Menge, gleich wie die des Sauerstoffgases, veränderlich sey an verschiedenen Orten; allein diefs Verfahren, zu welchem sie Röhren, getheilt in 200 bis 300 Th., anwandten, war unzulänglich, um die Gegenwart, und also noch viel mehr, um die Ab- und Zunahme der Kohlensäure nachzuweisen. Durch Absorption derselben in einem Kolben, dessen Hals in Funfzehnhundertel der ganzen Capacität getheilt ist, kann man zwar den Kohlensäuregehalt einer durch das Athmen vieler Personen stark verunreinigten Luft, wie wir sie oft in unsern Wohnungen antreffen, annähernd bestimmen; allein im Freien ist der Kohlensäuregehalt der Luft zu gering, als dafs man denselben durch eine Volumensverringerung ausmitteln könnte, da diese Operation, die man in einem Kolben mit ungemein engem und in Zwanzigtausendstel der Capacität getheilten Halse anstellen müfste, zu sehr unter dem Einflusse der unaufhörlichen Temperatur- und Barometeränderungen stehen würde. Ohne diese Schwierigkeit würde diefs Verfahren, da es schneller und directer als die übrigen ist, diesen vorgezogen werden müssen.

Zweites Verfahren.

Hr. Dalton, welcher ohne Zweifel die Unbequemlichkeiten des vorhergehenden Verfahrens eingesehen, hat zuerst gezeigt, dafs die Menge der Kohlensäure in der Atmosphäre viel geringer sey, als man bis dahin geglaubt. Er überzeugte sich, dafs 8 Kubikcentimeter Kalkwasser, welche er zu dieser Probe anwandte, und welche 4 ½ Kubikcentimeter Kohlensäure zu ihrer Sättigung erforderten, beim Schütteln mit 6600 Kubikcentimeter atmosphärischer Luft genau durch die darin befindliche Kohlensäure ge-

boldt, *Journ. de phys. T. XLVII. p.* 202.; Gilbert's Annal. Bd. III. S. 77.

sättigt wurden. Er schlofs daraus, dafs 10000 Th. Luft dem Volumen nach 6,8 Th. Kohlensäure enthielten. Diefs Verfahren ist indefs zu unbestimmt, als dafs es genau seyn könnte, sowohl wegen des erforderlichen Probirens, als auch wegen der Eigenschaft des kohlensauren Kalks, sich in einem Ueberschufs von Kohlensäure zu lösen *).

Drittes Verfahren.

Hr. Thénard hat dieselbe Untersuchung nach einem directeren Verfahren unternommen **). Er brachte 313 Grm. Barytwasser in einen mit einem Hahn versehenen Ballon, welcher 9,592 Liter Luft enthielt, schüttelte das Ganze fünf bis sechs Minuten lang, pumpte dann mit Hülfe einer heberförmig gebogenen und am Ende mit einem Hahne versehenen Röhre die Luft aus, füllte den Ballon aufs Neue mit Luft, schüttelte sie wie vorhin mit dem Barytwasser, und wiederholte diese Operation dreifsig Mal, so dafs er im Ganzen mit 357,532 Grm. Luft gearbeitet hatte. Er sammelte nun den in der Flüssigkeit schwebenden kohlensauren Baryt und zerlegte den an den Wänden des Ballons sitzenden, indem er ihn in Chlorwasserstoffsäure löste und die Lösung durch kohlensaures Natron fällte, um wieder kohlensauren Baryt zu erhalten. Beide Niederschläge vereinigt wogen 0,966 Grammen, welche, wenn man 22 Säure in 100 kohlensauren Baryt annimmt, dem Volumen nach 3,91 Kohlensäure in 10000 Luft andeuten. Diefs Verfahren ist indefs zu zeitraubend, als dafs es zu Beobachtungen dienen könnte, wo man die für einen Augenblick, oder auch nur während drei oder vier Stunden in der Luft befindliche Kohlensäure bestimmen soll. Uebrigens reicht ein fünf bis sechs Minuten langes Schütteln zur Absorption der Kohlensäure aus jeder Luftportion nicht hin; und dann ist auch die Fällung des kohlensauren Baryts durch koh-

*) Thomson's *Syst. of Chemistry*, 5. *edit. Vol. III. p.* 190.

**) Thénard, *Traité élément. de chim.* 5. *edit. Vol. I. p.* 303.

lensaures Natron nicht scharf genug, theils wegen der Adhäsion beider Salze, theils weil der kohlensaure Baryt nicht ganz unauflöslich ist, selbst wenn man die Fällung durch Sieden begünstigt. Diese Unbequemlichkeiten können indefs, wie ich in der Folge zeigen werde, leicht beseitigt werden.

Viertes Verfahren.

Das Verfahren, wodurch ich beobachtete, dafs der Kohlensäuregehalt der freien Luft an einem und demselben Orte veränderlich ist *), bestand darin, dafs ich eine Flasche mit weiter Mündung zur Hälfte mit funfzig Grammen Barytwasser füllte, und sie in einen Glasballon, der vierzehn Liter Luft enthielt, einschlofs. Die Mündung dieses Ballons hielt wenigstens sechs Centimeter im Durchmesser, und war durch eine aufgeschraubte und mit einem Hahne versehene Messingplatte verschlossen. Zwischen der Platte und den Rändern des Kolbens lag ein mit Fett bestrichener Lederring, welcher den Apparat luftdicht verschlofs. Dann wurde das Gefäfs ausgepumpt, und die Luft, welche untersucht werden sollte, hineingelassen, die Flasche mit Barytwasser hineingesetzt, und hierauf der Apparat verschlossen und häufig geschüttelt. Nach Verlauf von zwei Monaten nahm ich die innere Flasche heraus, verstöpselte sie, und sobald der Niederschlag sich gesetzt hatte, gofs ich die Flüssigkeit ab. Der kohlensaure Baryt, nachdem er gewaschen, über siedendem Wasser getrocknet und mit der Flasche gewogen war, gab die Menge der Kohlensäure in der Atmosphäre

Ich habe versucht, statt des Barytwassers eine wäfsrige Lösung von basisch essigsaurem Blei anzuwenden. Diefs Letztere hat den Vortheil, dafs es ein in Wasser durchaus unlösliches kohlensaures Salz giebt, welches noch dazu eine geringere Menge Kohlensäure anzeigt, da 100

*) *Bibliothèq. universell. Vol. I. Ann.* 1816. (Dies. Ann. Bd. 54. S. 217. *P.*)

Gewichtstheile dieser Säure 606 kohlensaures Blei und nur 454 kohlensauren Baryt liefern. Indeſs, nach einer groſsen Zahl von Beobachtungen habe ich dieſs Reagenz aufgegeben: 1) Weil die wäſsrige Lösung sich nach einiger Zeit, mit oder ohne Zutritt der Luft, zersetzt, und einen weiſsen Niederschlag giebt, der kein kohlensaures Bleioxyd ist, beim bloſsen Anblick aber dafür gehalten werden könnte; 2) weil die wäſsrige Lösung des basisch essigsauren Salzes, wie verdünnt sie auch sey, auf Zusatz von Wasser sich trübt, und dadurch bei den Auswaschungen, die zur Trennung des basisch essigsauren vom kohlensauren Salze erforderlich sind, einen geringen Niederschlag giebt.

Derselbe Apparat wurde auch einige Male mit Kalkwasser angewandt, wobei sich die mit Barytwasser erhaltenen Resultate bestätigten. Allein die Beobachtungsfehler sind bei letzterem geringer, theils weil dieselbe Menge Kohlensäure fast doppelt so viel kohlensauren Baryt als kohlensauren Kalk giebt, theils auch weil der letztere leichter ist, und daher von ihm mehr bei der Abgieſsung mit fortgeführt wird.

Ich wurde veranlaſst, den beschriebenen Apparat zu verändern, da ich beobachtete hatte, daſs der Verschluſs durch eine aufgeschraubte Platte von einem so groſsen Durchmesser wie 6 Centimet. bei lange fortgesetzten Versuchen nicht immer luftdicht genug war, und die beträchtliche Menge des mit Fett bestrichenen Leders, welches man dabei anwenden muſs, Kohlensäure erzeugen konnte.

Fünftes Verfahren.

Der vorher genannte Apparat wurde dahin abgeändert, daſs ich die Luft in einen Krug von 14 Lit. Gehalt einschloſs, in dessen eingeschmirgelten Hals ein Glasstöpsel von 6 Centim. im Durchmesser eingesetzt wurde. An diesen Stöpsel war ein Metallstab befestigt, welcher die Flasche

mit Barytwasser (des vierten Verfahrens) in dem umgekehrten Kruge trug. Durch Bindfaden wurde der angefeuchtete Stöpsel in dem Halse dieses Gefäfses festgehalten. Ich tauchte dann diesen Theil des Apparats in Quecksilber, und schüttelte das Ganze zu wiederholten Malen, ohne den Hals aus dem Quecksilber treten zu lassen.

Um die Luft in dem Gefäfse, vor Hineinbringung der kleinen Flasche, zu erneuen, reichte es hin, dasselbe drei Stunden lang in der zu prüfenden Luft offen stehen zu lassen.

Zum Auswaschen des kohlensauren Baryts diente eine gesättigte Lösung dieses Salzes; allein der Niederschlag, der nach diesem oder nach dem vorhergehenden Verfahren erhalten wird, enthält einige zufällige Unreinigkeiten, die etwa ein Zwanzigstel desselben betragen. Um sich davon zu versichern, löst man ihn in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, giefst die Flüssigkeit ab, und fällt sie durch schwefelsaures Natron. Der schwefelsaure Baryt, in Rothglühhitze getrocknet, giebt, durch ein bekanntes Verhältnifs, auf welches ich weiterhin zurückkommen werde, das Gewicht des kohlensauren Baryts. Diefs Verfahren hat den Mangel, dafs es nicht auf Beobachtungen, entfernt von der Wohnung des Beobachters, anwendbar ist, und dafs, wegen der kleinen Mengen von kohlensaurem Baryt, die es liefert, sowohl eine geringe Ungenauigkeit in den Gewichten, als auch das Auswaschen einen beträchtlichen Fehler in der Bestimmung der Kohlensäure herbeiführt.

§. III. Letztes Verfahren.

Das Verfahren, um welches es hier sich handelt, verdient den Vorzug, und ist von mir zu den vielen Beobachtungen angewandt worden, die ich seit den letzten drei Jahren angestellt habe. Es kommt darauf zurück, dafs

man das Barytwasser geradezu in eine grofse Flasche mit enger und wohl verschliefsbarer Oeffnung giefst. Diese Flasche enthält fast drei Mal so viel Luft, als ich früher anwandte. Der erzeugte kohlensaure Baryt wird durch zwei Operationen fortgenommen. Bei der ersten nimmt man das Barytwasser mit dem darin schwebenden Niederschlag heraus, läfst es sich setzen, giefst ab, wäscht den Niederschlag und löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf. Bei der zweiten Operation nimmt man mit dieser Säure den am Glasballon haftenden kohlensauren Baryt fort, und fällt beide Flüssigkeiten, nachdem sie zusammengegossen sind, mit schwefelsauren Natron. Der entstandene schwefelsaure Baryt giebt durch Rechnung die Kohlensäure. Da dieses Verhalten stets gleiche Manipulationen erfordert, so will ich dieselben ausführlich beschreiben, was durch die Natur der Untersuchung und durch den Wunsch, sie für alle Beobachter zugänglich zu machen, gerechtfertigt seyn mag.

1) Um die Luft mit Barytwasser zu vermischen, wende man Ballone von durchsichtigem Glase an, 35 bis 45 Liter fassend. Der Hals dieser Ballone mufs 1 Decimeter lang seyn und 3 Centimeter inneren Durchmesser halten (*b*); an die Mündung des Halses mufs eine Dille oder Zwinge von Kupfer, ähnlich denen an den tubulirten Glocken der Gasapparate, angekittet seyn. Ein Schraubenloch in dieser Zwinge, 9 Millimeter im Durchmesser (*c*), trägt einen Hahn, um das Barytwasser hineinzubringen und herauszunehmen. Der Kitt, mit dem die Zwinge an den Ballon befestigt ist, besteht aus Pech, rothem Ocker und ein wenig Wachs und Talg. Ehe man ihn anwendet, mufs man untersuchen, ob der Ocker schwefelsaure Salze oder eine kalt in verdünnter Salz-

(*b*) Ich habe am Schlusse der Beschreibung dieses Verfahrens die nöthigen Erläuterungen zusammengestellt. Diefs ist die Note *b*, welche sich auf den Hals des Ballons bezieht.

säure auflösliche Substanz enthalte; in diesem Falle darf der Ocker nicht angewandt werden.

Der Kitt mufs nach dem Innern des Ballons hin eine concave polirte Fläche darbieten, ohne alle Risse und Hervorragungen; er mufs eine solche Consistenz besitzen, dafs er durch die Wärme der Hand, d. h. bei 34° C., erweicht. Wenn er weniger schmelzbar ist, lösen sich oft Theilchen von ihm ab, oder es bilden sich Risse, oder er springt vom Glas ab. Man mufs wenigstens vier solcher Ballone haben, um zugleich an verschiedenen Orten, bei Nacht und bei Tage, Beobachtungen anstellen zu können. Ehe man einen neuen, mit seiner Zwinge versehenen Ballon anwendet, wäscht man ihn mit Barytwasser, nimmt mit einer Säure den anhaftenden kohlensauren Baryt fort, und schüttelt ihn mit einer grofsen Menge destillirten oder Regen-Wasser und mit Hagel, damit alle Kitt- oder Glastheilchen, die fortnehmbar sind, entfernt werden. Dieses Ausspülen mit Hagel wiederholt man nach jeder Analyse. Der Ballon wird dann schnell ausgetrocknet, indem man ihn mit Streifen von erwärmter Leinwand, die an das Ende eines Messingstabes befestigt sind, zu wiederholten Malen auswischt.

2) In den mittelst der Luftpumpe (*d*) evacuirten und vier Fufs über dem Boden im Schatten aufgestellten Ballon lasse man die Luft langsam eintreten, halte sich dabei vom Ballon entfernt, nehme durch ein in demselben aufgehängtes Thermometer (*e*) die Temperatur der eingeschlossenen Luft, beobachte auch die der äufsern Luft, ferner das Barometer, das Hygrometer, den Wind (*f*), die Wolken, den Zustand der Jahreszeit im Allgemeinen und die Feuchtigkeit des Bodens. Nun giefse man durch einen etwas langen Trichter, damit der Kitt nicht benetzt werde, 100 Grm. Barytwasser, welches mit kohlensaurem Baryt gesättigt ist und so weit verdünnt seyn mufs, dafs es bei einer dem Nullpunkt nahe kommenden Temperatur nichts

absetzt. Ich habe daher ein Barytwasser angewandt, welches 0,01 dieses Alkali's enthielt (*g*).

Um nach Einführung der Luft den Ballon zu verschliefsen, ersetzt man den Hahn durch einen metallenen Schraubenstöpsel mit viereckigem Kopf, der in einem Schlüssel steckt. Der Stöpsel hat einen 6 Millimeter hervorspringenden Rand, und unter diesem einen mit Fett bestrichenen Lederring, der beim Aufschrauben auf die Zwinge des Ballons zu liegen kommt.

3) Die eingeschlossene Luft schüttele man eine Stunde lang mit Barytwasser, und zwar indem man den Ballon im Kreise herum schwenkt, so dafs die Flüssigkeit etwa 60 bis 80 Oscillationen in der Minute auf dem unteren Viertel der Fläche des Gefäfses macht, ohne bis zum Kitte in die Höhe zu steigen. Man bewirkt dieses Schwenken ohne Anstrengung, wenn man den Ballon mit seinem Boden auf ein Kissen setzt, und seinem Halse die erwähnte Kreisbewegung mittheilt.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn man das Barytwasser bei einer Temperatur, die nicht geringer als $+15^{0}$ oder $+10^{0}$ ist, sieben bis acht Tage lang in dem Ballon stehen läfst, und täglich zwanzig Oscillationen hinter einander machen läfst. Bei diesem Verfahren, das ich am häufigsten angewandt habe, darf jedoch der Versuch nicht über den vorgeschriebenen Zeitpunkt verlängert werden (*h*).

4) Wenn man den Ballon öffnet, um das Barytwasser und den gröfsten Theil des kohlensauren Baryts herauszunehmen, mufs man diesen durch Umschütteln in Schwebung versetzen, und dann die Flüssigkeit durch einen grofsen Trichter in eine Flasche bringen, welche mit einem langen Hals und einem Glasstöpsel versehen ist. Man spült nun den Ballon siebenmal hinter einander, jedesmal mit 50 Grm. einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Baryt (*i*) aus. Diese Flüssigkeiten, welche ebenfalls kohlensauren Baryt in Schwebung enthalten.

ten, werden auf 24 Stunden in eine Flasche *B* (von 350 Kubikcentimeter) eingeschlossen. Während dieser Zeit neigt man die Flasche zwei bis drei Male, damit sich der Niederschlag auf einer Stelle des Bodens sammle; dann giefst man den gröfsten Theil der Flüssigkeit ab. Dieselbe Operation stellt man mit der Flasche *A* an, nur hebt man hier das abgegossene Barytwasser (*k*) zu anderen Analysen auf, und fügt zu dem kohlensauren Baryt, welcher in der Flasche *A* enthalten ist, denjenigen der Flasche *B*, so weit er nicht in dieser adhärirt. Nachdem der schwebende kohlensaure Baryt sämmtlich in der Flasche *A* vereinigt ist, läfst man sie 24 Stunden stehen, giefst die Flüssigkeit ab, und süfst nun den kohlensauren Baryt drei Mal hinter einander und nach einiger Zwischenzeit aus, jedesmal mit 50 Grm. einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Baryt. Den an den Wänden der Flasche *B* sitzenden kohlensauren Baryt löst man in einigen Tropfen Salzsäure, und fügt diese Lösung der von der folgenden Operation hinzu.

5) Nun löst man den an den Wänden des Ballons sitzenden kohlensauren Baryt auf, indem man verdünnte Salzsäure, bestehend aus 1 Gewichtstheil Säure von 1,25 Dichte und etwa 15 Th. Wasser, hineingiefst, nimmt dann diese Lösung heraus und spült den Ballon sieben Mal aus, jedesmal mit 50 Grm. Wasser. Die salzsaure Lösung, vereinigt mit dem Spülwasser, siedet man in einer Platinschaale bis zu 50 Grm. ein, und schüttet diese 50 Grm. in die Flasche *A*, um den in ihr enthaltenen kohlensauren Baryt zu lösen. Diefs geschieht, um den kohlensauren Baryt von den ihm beigemengten Unreinigkeiten zu befreien (*l*). Die Vereinigung oder Fällung derjenigen, die unlöslich sind, erleichtert man durch Erhitzen der trüben Flüssigkeit in einer Glasschaale über einem siedenden Wasserbade.

6) Die durchsichtige salzsaure Lösung fällt man durch 10 Grm. einer Lösung, die 9 Grm. Wasser und 1 Grm.

durch Glühen entwässertes schwefelsaures Natron enthält (*m*), giefst die Flüssigkeit nach 24 Stunden ab, und wäscht den Niederschlag drei Mal hinter einander, jedesmal nach einiger Zeit mit 50 Grm. Wasser. Man trocknet diesen Niederschlag auf einem siedenden Wasserbade, wägt ihn nach dem Erkalten mit der Schaale auf einer bis zu einem Milligramm genauen Waage, und zieht das Gewicht der leeren Schaale ab, stellt aber diese Wägung erst eine Stunde nach Auswischung der Schaale an (*n*). Man wägt allen Niederschlag, welchen man hat sammeln können, und bestimmt den Gewichtsverlust, den er beim Glühen in einem Platintiegel über einer Weingeistflamme erleidet. Nach dieser Operation giebt das Gewicht des schwefelsauren Baryts, wenn es von 100 auf 84 vermindert wird (*o*), das Gewicht des im Ballon gebildeten kohlensauren Baryts im völlig trocknen Zustande. Hat man nur eine geringe Menge von schwefelsaurem Baryt, so erhält man schon, ohne Anwendung des Glühens, ein hinlänglich genaues Resultat, wenn man dessen Gewicht, so wie er über siedendem Wasser getrocknet ist, in dem Verhältnisse 100 zu 81,48 vermindert, um die Menge des getrockneten und geglühten kohlensauren Baryts zu bekommen. Ich habe angenommen, dafs in 100 Th. des letzteren 22 Th. Kohlensäure enthalten sind (*p*), und, zur Abkürzung der Rechnung, dafs die Luft trocken sey, weil die Unterschiede ihrer Dichtigkeit bei nicht sehr verschiedenen Feuchtigkeitszuständen nur einen unbedeutenden Einflufs auf die Resultate ausüben. Ueberdiefs würde die Rechnung, wenn man sie auch möglichst vollständig ausführte, wenigstens für jetzt, doch nicht sehr genau seyn.

Ich habe die zu derselben Zeit an demselben Ort aufgefangene Luft sechs Mal analysirt. Das *Maximum* und *Minimum* der hiedurch in 10000 Th. Luft aufgefundenen Kohlensäure beträgt 4,12 und 3,89; aus diesen und einigen anderen Resultaten, die unter sehr nahe gleichen Umständen erhalten wurden, schliefse ich, dafs der

größte Unterschied zwischen zwei Resultaten, die gleich seyn müßten, sechs Hundertel des mittleren Kohlensäuregehalts der Atmosphäre beträgt.

Zusätze zu vorhergehendem Prozeſs.

(*b*) Die in dem Ballon gebildeten Barytsalze werden beim Herausnehmen ein wenig mit dem Kitt der Zwinge verunreinigt; man vermindert dieſs, wenn man die Oberfläche des Kittes auf Seite des Ballons durch Verengerung des Halses verkleinert. Es würde leicht seyn, der Zwinge eine solche Gestalt zu geben, daſs die Berührung des Kitts mit der Flüssigkeit, selbst in einem Halse von groſsem Durchmesser, unbeträchtllich würde.

(*c*) Das Loch in der Zwinge darf nur klein seyn, damit die äuſsere Luft keinen freien Zugang habe, sowohl wenn man das Barytwasser herausnimmt, als auch wenn man dasselbe in einem andern Moment, als dem, wo man das Gefäſs mit der zu untersuchenden Luft füllte, hineinbringt. Ein kleiner Durchmesser dieser Oeffnung hat überdieſs den Vortheil, daſs er den Verschluſs dichter macht.

(*d*) Statt der Luftpumpe könnte man wahrscheinlich einen Blasebalg anwenden, der die Luft im Ballon erneuete durch eine bis zu dessen Boden hinabgehende Röhre, die zugleich lang genug wäre, damit die Luft nicht durch das Athmen des Beobachters verunreinigt würde.

Die Erfahrung hat mir gezeigt, daſs die Resultate kein Zutrauen verdienen, wenn man die Luft durch Ausleerung von destillirtem oder Regen-Wasser sammelt, da das Wasser, bei dem durch das Ausgieſsen bewirkten Erschütterungen, veränderliche Mengen von Kohlensäure abgiebt oder verschluckt.

(*e*) Die Temperatur der im Ballon befindlichen Luft ist *bei Tage*, im Schatten und auf freiem Felde, fast im-

mer höher als die der äufseren Luft; beide sind in der Tafel nur dann durch die Abkürzungen *int.* und *ext.* bezeichnet, wenn ihre Ungleichheit aufgezeichnet zu werden verdiente. Ohne Bezeichnung bezieht sich die Temperatur auf die Luft im Ballon; in diesem Fall weicht sie nur sehr wenig von der äufseren ab. Wenn der Ort, wo man die Luft auffängt, nicht die Bestimmung der Temperatur im Schatten gestattet, so bringe man den Ballon, gefüllt mit dieser Luft, in den nächsten Schatten; die geringe Menge fremder Luft, welche dann in den Ballon eindringt, wird das Resultat nicht abändern. Die zu Chambeisy genommenen Temperaturen wurden im Schatten einer Mauer bestimmt.

Die Barometerstände beziehen sich auf die, bei denen der Ballon definitiv geschlossen wurde; sie zeigen die Höhe des Orts, wo sie gesammelt wurden, nicht immer mit grofser Genauigkeit an; allein der Unterschied ist zu klein, als dafs er bei meinen Untersuchungen von Bedeutung seyn könnte.

Die Temperatur der im Ballon befindlichen Luft ist *bei Nacht* auf offenem Felde oft kälter als die der äufseren Luft bei gleicher Höhe über dem Boden. Die gröfste Verschiedenheit in diesem Sinne betrug 3°,9; sie fand in der Nacht des 7. Aug. 1829 statt, bei einem Ballon von 0,423 Meter im Durchmesser, der auf einem vierbeinigen Tisch auf dem Berge von Faucille stand. Die Durchsichtigkeit der Luft an einem so erhabenen Orte hat dieses Resultat begünstigt. Am 10. Nov. 11 Uhr Abends blieb zu Chambeisy das Wasser, welches sich in freier Luft in einem Glaskügelchen, 5 Zoll in horizontaler Richtung vom geschlossenen Ballon entfernt, befand, flüssig, während es in dem Ballon und auf dessen Aufsenfläche gefror; das innere Thermometer zeigte —0°,5, das äufsere dagegen +2,75. Diese Erscheinungen, welche man durch Wärmestrahlung und durch geringe Wärmeleitung des Glases erklärt, sind bei einem kleineren Ballon weni-

ger beträchtlich; sie waren in derselben Nacht noch sehr bemerklich unter einer Glasglocke von 16 Litern, die mit der Mündung auf ebener Erde auf dem Boden stand; diesen Temperaturunterschied zwischen der freien und eingeschlossenen Luft, der $1\frac{1}{4}^{0}$ betrug, verminderte ich dadurch beträchtlich, daſs ich die Glocke mit einem Tuche bedeckte. Die Gärtner kennen in dieser Beziehung den Einfluſs der Bedeckung, nämlich der mit Stroh, womit sie oft bei kaltem Wetter ihre Glocken bekleiden; allein sie wissen vermuthlich nicht, daſs eine Pflanze bei ruhiger und heiterer Nacht unter einer bloſsen Glocke leichter dem Erfrieren ausgesetzt ist, als unter freiem Himmel; das Umgekehrte findet bei Tage statt.

(*f*) *Windstill* habe ich eine Luft genannt, wenn sie so ruhig war, daſs man die Richtung ihrer Bewegung nicht bestimmen konnte; *schwach* den Wind, der eben merklich war, keine gröſsere Geschwindigkeit als 5 Fuſs in der Secunde besaſs; *mäſsig*, einen Wind, der etwa 12 Fuſs in der Secunde durchlief, und *stark* einen mit gröſserer Geschwindigkeit.

(*g*) 100 Th. Barytwasser, welche 1 Th. Baryt enthalten, liefern mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron einen Niederschlag, der nach dem Trocknen auf dem Wasserbade 1,545 wiegt. Um das Barytwasser gerade von dieser Stärke zu erhalten, fälle man ein bestimmtes Gewicht der Barytlösung, z. B. 20 Grm., durch schwefelsaures Natron, und berechne aus dem Gewichte des Niederschlags die Menge des Wassers, welche man der Barytlösung zusetzen muſs, damit es die vorgeschriebene Menge schwefelsauren Baryts liefere.

100 Th. Wasser, welche bei 18° C. mit Baryt gesättigt sind, enthalten von ihm 2,5 Th.; bei +1° C. enthält dieselbe Menge Wasser 1,45 Baryt. Barytwasser, welches 0,01 Baryt enthält, fängt bei 0° zu gefrieren an, ohne sich zu zersetzen.

Ein Barytwasser, sehr verdünnt oder so, wie ich es vor-

geschrieben, hat den Vortheil, dafs es beim Umgiefsen die Kohlensäure weniger schnell aus der Luft absorbirt. Die Menge der zu den Auswaschungen des kohlensauren Baryts angegebenen Flüssigkeit ist nach diesem Concentrationsgrad festgesetzt, in der Annahme, dafs 1 oder 2 Grammen Barytwasser vor der Auswaschung auf dem kohlensauren Baryt geblieben waren; ich habe die bei dieser Operation anzuwendenden Dosen von Flüssigkeit festgesetzt, damit man des Probirens überhoben sey, und damit Gleichförmigkeit in die Verlüste gebracht werde. Allemal, wo ich von Absonderung der Flüssigkeit spreche, verstehe ich, dafs sie zuerst durch Abgiefsung, und hernach, nach einiger Ruhe, durch einen Stechheber bewerkstelligt sey. Die Filtration ist von allen diesen Manipulationen ausgeschlossen.

(*h*) Die vorgeschriebene Zeit zur Absorption der Kohlensäure durch das Barytwasser wurde durch Versuche ausgemittelt, bei welchen ich zu 33,34 Litern Luft, welche, nach mehreren Analysen, bereits 13 Kubikcentimeter Kohlensäure enthielt, 16 Kubikcentimeter künstlicher Kohlensäure hinzufügte, so dafs sie nun im Ganzen 29 Kubikcentimet. von diesem Gase einschlofs. Als diefs Gemenge eine halbe Stunde lang mit 100 Grm. Barytwasser geschüttelt wurde, lieferte es einen Niederschlag, worin 27,2 Kubikcentimeter Kohlensäure enthalten waren.

Bei einem zweiten Versuch, wo dieselbe künstliche Luft eine Stunde lang mit Barytwasser geschüttelt wurde, entstand ein Niederschlag, welcher 28 Cubikcentimeter Kohlensäure enthielt.

In einem dritten Versuche lieferte dieselbe Luft, nachdem sie acht Tage über dem Barytwasser gestanden und dieses täglich 15 Oscillationen hinter einander gemacht hatte, einen Niederschlag, welcher 28,5 Kubikcentimeter Kohlensäure entsprach. Diese beiden letzten Resultate kommen sich so nahe, dafs man den Unterschied nur als einen ungewissen bezeichnen kann.

Ich habe dieselben Producte erhalten, als ich die Luft, bei 20° oder 25° C., 14 Tage lang unter Umschütteln mit dem Barytwasser in Berührung liefs. Ich führe dieses an, weil bei so lange fortgesetzten Versuchen das Barytwasser anfängt bei einer niedrigeren Temperatur Hydrat von Bariumhyperoxyd abzusetzen. Diese Substanz, welche man bisher nur mittelst Wasserstoffsuperoxyd oder mittelst einer sehr hohen Temperatur *) darstellen konnte, bildet sich in Krystallen von 3 bis 4 Millimetern Durchmesser, wenn man das Barytwasser, nachdem es, bei 20° bis 25° C., 14 Tage lang im Ballon geschüttelt worden ist, bei 10 bis 12° C. einige Tage stehen läfst. Ich habe mich überzeugt, dafs dieses Salz vor dem Versuche nicht in dem Barytwasser vorhanden war; nicht blofs, weil letzteres mit reinem und durch seine Krystallisation wohl charakterisirtem Barythydrat bereitet war, sondern auch, weil dieses Barytwasser, wenn man Flaschen damit fast ganz füllte, bei einer an 0° gränzenden Temperatur Nichts absetzte. Man braucht übrigens nur in eine grofse mit Luft erfüllte Flasche einige Tropfen sehr verdünnten Barytwassers zu bringen, und, bei einer Temperatur von 5° bis 10° C., drei bis vier Wochen darin stehen zu lassen, um fast unlösliche Krystalle von Bariumhyperoxyd-Hydrat zu erhalten.

(*i*) Die wäfsrige Lösung von kohlensaurem Baryt wird bereitet, wenn man künstlichen kohlensauren Baryt, erhalten durch Stehenlassen des Barytwassers an freier Luft, mit Wasser kocht. Der natürliche kohlensaure Baryt ist zu dicht, als dafs das Wasser ihn leicht angriffe. 10000 Theile Wasser lösen 2,4 kohlensauren Baryt bei 20° bis 25° C.

(*k*) Die Waschflüssigkeit wird von dem Barytwasser, welches mit dem im Ballon enthaltenen kohlensauren Baryt gemengt ist, abgegossen; 1) damit sie nicht

*) Thénard, *Traité de chim. élément.* 5 ed. *Vol. II. p.* 330.

während dieser Auswaschungen der Luft ausgesetzt sey, und 2) damit man sie, nach ihrer Reinigung, wieder zu neuen Analysen anwenden könne. Man bewirkt diese Reinigung, indem man die Rückstände vom Barytwasser durch Destillation bei Siedhitze bis auf ein Zwölftel ihres Volumens einengt; die siedende Flüssigkeit, welche den Baryt in allen Verhältnissen löst, schliefst man in eine Flasche ein; man setzt sie einer an 0° gränzenden Temperatur aus und trennt von ihr die Krystalle des Barythydrats, die man wiederholt mit kaltem Wasser wäscht und dann im Wasser löst. Wenn diese Lösung die zu den eudiometrischen Operationen erforderliche Concentration hat, setzt man ihr ein wenig kohlensauren Baryt hinzu und hebt sie in fast von ihr gefüllt werdenden Flaschen auf.

(*l*) Nachdem man von dem, über siedendem Wasser getrockneten, kohlensauren Baryt die unlöslichen Beimengungen abgesondert hat, ist er doch bei weitem noch nicht rein; denn wenn man ihn in einer Säure löst und die Lösung mit schwefelsauren Natron fällt, so findet man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts, verglichen mit der, welche reiner kohlensaurer Baryt liefert, dafs 100 Th. des im Ballon durch Zerlegung der Luft gebildeten kohlensaurem Baryts, nachdem sie über siedendem Wasser getrocknet sind, im Mittel nur 91 Th. reinen kohlensauren Baryt enthalten. Diese Menge steigt in dem Apparat des fünften Verfahrens bis zu 95, weil das Barytwasser hier den Kitt nicht berührt und weniger den Unreinigkeiten ausgesetzt ist, welche die Luft und das Glas in den kohlensauren Baryt bringen.

(*m*) Durch Glühen in einem Platintiegel, nachheriges Auflösen in Wasser, Stehenlassen, Filtriren und Krystallisiren befreit man das käufliche schwefelsaure Natron von den Unreinigkeiten, welche es sonst bei diesen Operationen auf den schwefelsauren Baryt übertragen würde.

(*n*) Das Glas zieht so viel Feuchtigkeit an, dafs das Gewicht einer Schaale, die ungefähr ein Deciliter fafst,

bei derselben Temperatur, verschieden ausfällt, je nachdem man sie unmittelbar nach dem Auswischen, oder eine Stunde hernach wägt. Die Gewichtsveränderung, welche sie in diesem Zeitraum erleidet, ist verschieden, steigt oft auf fünf Milligrammen.

(*o*) Wenn man die von Hrn. Berzelius in seiner *Théorie des proport. chim.* gegebenen Zahlen zum Grunde legt, findet man, dafs 100 schwefelsaurer Baryt 84,51 kohlensauren liefern. Nach den von Wollaston und Thomson angenommenen Analysen ist diefs Verhältnifs =100 : 83,74 (*Théorie des princ. chim.*). Um unter diesen Resultaten zu wählen, habe ich direct zu bestimmen gesucht, wie viel schwefelsauren Baryt man erhalte, wenn man die Lösung einer bekannten Menge kohlensauren Baryts in Salzsäure durch schwefelsaures Natron fällt. Es ging daraus hervor, dafs der schwefelsaure und kohlensaure Baryt, beide durch Glühen getrocknet, in dem Verhältnifs 100 : 84 stehen. Der kohlensaure Baryt war dadurch erhalten, dafs man Barytwasser, welches aus reinem und krystallisirten Barythydrat bereitet worden, durch einen Strom von Kohlensäure zersetzte. 100 Th. dieses über siedendem Wasser getrockneten kohlensauren Baryts verloren 0,88 beim Glühen *); 100 dieses schwefelsauren Baryts, eben so behandelt, verloren 1,225. Der schwefelsaure Baryt, welchen man durch die Zersetzung des in dem tragbaren Apparate aus der Luft gebildeten kohlensauren Baryts erhält, erleidet durch Glühen einen Verlust, der von 2,5 bis 3,5 Proc. schwankt, im Mittel 3 Procent beträgt. Er rührt vom Wasser und von der Verbrennung einer organischen Substanz her, welche der schwefelsaure Baryt mit niederreifst; vermöge dieses mittleren Verlustes von 3 Proc. verhält sich der

*) Dieser Verlust ist nicht beständig, bei einem Versuch stieg er nur bis 0,66. Er hängt vom Aggregationszustand des kohlensauren Baryts ab, der das verlorene Wasser nicht wieder aus der Luft anzieht.

über siedendem Wasser getrocknete schwefelsaure Baryt zu dem reinen, durch Glühen getrockneten, kohlensauren Baryt wie 100 zu 81,48.

(*p*) Wiewohl es für meine Beobachtungen von geringer Bedeutung ist, ob man das Verhältnifs 100 : 84,51 zwischen dem schwefelsauren und kohlensauren Baryt dem von 100 : 84 vorzieht, und ob man für den kohlensauren Baryt diese oder jene der nicht sehr verschiedenen Zusammensetzungen, welche verschiedene Chemiker angegeben haben, annimmt, so will ich doch die Gründe anführen, die mich in dieser Hinsicht geleitet haben.

Hr. Berzelius (*Théorie des prop. chim.*) nimmt 22,34 Kohlensäure in 100 kohlensaurem Baryt an; allein diefs Resultat ist theoretisch, und nicht durch einen directen Versuch erhalten, dessen Ergebnisse doch in der Praxis vorgezogen werden müssen, weil sie die Unreinigkeiten, welche vom zu zerlegenden Körper untrennbar sind, mit in Rechnung ziehen. Die meisten Chemiker fanden 22 Proc. Kohlensäure im genannten Barytsalz, und auch ich bekam sehr nahe dasselbe Verhältnifs durch das folgende Verfahren. Diefs bestand darin, dafs ich 100 Grammen Barytwasser, die mit kohlensaurem Baryt gesättigt waren, in einen kleinen, mit einem Hahn versehenen Ballon brachte, der davon zur Hälfte gefüllt wurde; auf diesen Ballon schraubte ich einen andern, ebenfalls mit einem Hahn versehenen Ballon, der 220 Kubikcentimeter, d. h. eine weit geringere als zur Sättigung des Barytwassers erforderliche Menge, Kohlensäure enthielt. Diese Kohlensäure war, bevor sie in den luftleer gemachten Ballon gebracht wurde, über Quecksilber aufgefangen und durch Chlorcalcium getrocknet worden. Das Barytwasser wurde häufig umgeschüttelt, um die auf ihm gebildete Kruste zu zerstören. Nach 10 Tagen, oder lange nachdem sich keine Kruste mehr bildete, enthielt der mit Kohlensäure gefüllt gewesene Ballon keine Spur mehr von ihr. Der kohlensaure Baryt, durch Abgiefsen

von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser, gesättigt mit kohlensaurem Baryt, gewaschen, lieferte, nach dem Glühen, eine Gewichtsmenge, welche, nach der von Berzelius und Dulong bestimmten Dichtigkeit der Kohlensäure, 230 Kubikcentimeter dieses Gases entsprechen, also einen Kohlensäuregehalt von 21,9 Proc. des Salzes anzeigen würden. Ich habe diese Zahl auf 22 erhöht, um sie mit der allgemein gefundenen in Uebereinstimmung zu bringen. Nimmt man diefs Verhältnifs und das von 100 : 84 zwischen dem schwefelsauren und kohlensauren an, so müssen 100 Th. schwefelsauren Baryts enthalten:

Baryt	65,52
Schwefelsäure	34,48.

Ich habe für die Analyse des kohlensauren Baryts das obige Verfahren demjenigen vorgezogen, wo man den Verlust berechnet, den dieses Salz bei Auflösung in einer Säure erleidet, weil diese Operation mehrere Schwierigkeiten darbietet, besonders die, die Säure zu berechnen, welche bei dem zur Austreibung der Kohlensäure erforderlichen Sieden der Flüssigkeit verdampft.

Die Beobachtungen über die Schwankungen des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre, welche bereits in Form eines Auszugs bekannt gemacht worden sind *), wurden in der Annahme berechnet: 1) dafs das Verhältnifs zwischen dem schwefelsauren und kohlensauren Baryt 100: 84,51 betrage; 2) dafs der Niederschlag, welcher sich in den bei meinen Versuchen angewandten Ballonen gebildet hatte, reiner kohlensaurer Baryt war; und 3) dafs letzterer 0,2234 Kohlensäure enthalte. Die Berichtigungen indefs, welche ich seit 18 Monaten an diesen Bestimmungen angebracht habe, nöthigen mich, die früheren Resultate nach den definitiv angenommenen Grundlagen zu berechnen, und sie durch andere Zahlen wie

*) Man sehe diese Ann. Bd. 90. S. 390. *P.*

früher darzustellen, wodurch indeſs keine bedeutenden Aenderungen in den Resultaten hervorgebracht werden.

§. IV.

Mittlerer, kleinster und gröſster Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zu Chambeisy *).

Die Resultate, welche ich hier vorlege, beziehen sich auf Beobachtungen, die nach dem im §. III. beschriebenen Verfahren in den Jahren 1827, 1828 und 1829 angestellt worden, und am Schlusse dieser Abhandlung, nach den Tagen geordnet, ausführlich angegeben sind. Obgleich ich seit 1809 in jedem Jahre mit diesen Untersuchungen beschäftigt gewesen bin, so habe ich mich doch begnügt, hier die Resultate der drei letzten Jahre anzuführen, weil ich erst seit 1827 anfing, was sehr wichtig für diesen Gegenstand ist, nächtliche Beobachtungen anzustellen, und weil die Beobachtungen auch in anderer Beziehung mehr Genauigkeit erlangt haben.

10000 Volumtheile Luft enthalten 4,15 Volumenth. Kohlensäure, nach einem Mittel aus 104 Beobachtungen, welche bei Tag und bei Nacht in allen Jahreszeiten zu Chambeisy vier Fuſs über dem Boden angestellt wurden.

Die gröſste Menge in jenem Luftvolumen betrug daselbst 5,74, die kleinste 3,15.

Ich gebe diese Zahlen nur als Vergleichungspunkte zu den vielen Beobachtungen, die ich in dieser Gegend angestellt habe; denn man wird sehen, daſs man aus diesen Angaben nicht die genaue Menge von Kohlensäure, die allgemein in der Atmosphäre befindlich ist, berechnen kann. Drei Jahre sind eben so wenig zur Bestim-

*) Der Ort, welchen ich in den Tafeln zu meinen Versuchen Chambeisy genannt habe, ist eine Wiese in der Nähe des Dörfchens gleichen Namens; sie liegt drei Viertellieus von Genf, 16 Meter über dem Genfer See, 250 Meter von ihm entfernt. Ihre Höhe über dem Meere beträgt 388 Meter; sie ist trocken, liegt offen und luftig, und hat einen thonigen, schwach geneigten Boden.

mung der mittleren Constanten bei der Kohlensäure hinlänglich, wie beim Regen oder andern atmosphärischen Erscheinungen.

Einfluſs des Regens auf die Schwankungen des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre.

Eine der Ursachen, die am meisten auf die Veränderungen des Kohlensäuregehalts zu verschiedenen Zeiten eines Jahres oder zu denselben Zeiten verschiedener Jahre Einfluſs hat, ist die zufällige Benetzung des Bodens durch Regen, welcher wahrscheinlich die Menge der Kohlensäure vermindert, sey es, daſs er sie absorbirt oder den Boden zu deren Absorption geeignet macht *).

Um den Einfluſs des Regens zu beurtheilen, muſs man im Sommer oder im Herbst einen oder mehrere heitere Monate mit einem oder mehreren regnigten Monaten vergleichen; vergleicht man bloſs zwei oder drei auf einander folgende heitere Tage mit zwei bis drei regnigten

*) Ich beschäftige mich hier nur mit den Wirkungen eines lang anhaltenden Regens, nachdem er in den Boden eingedrungen ist; denn ich habe nicht so viele Versuche gemacht, um bestimmen zu können, ob nicht bei und unmittelbar nach einem Platzregen eine Vermehrung der Kohlensäure stattfinde, entweder dadurch, daſs das eindringende Wasser Kohlensäure aus dem Boden vertreibt, oder dadurch, daſs die oberen Schichten der Atmosphäre verschoben werden. Meine, in dieser Beziehung nicht genug zahlreiche, Beobachtungen deuten auf eine solche Vermehrung.

Ein Liter frisches Regenwasser, welches Kalkwasser nicht trübte, lieferte mir nach einstündigem Sieden 20 Kubikcentimeter einer Luft, welche 13,46 K. C. Stickgas, 6,73 K. C. Sauerstoffgas und 0,31 K. C. Kohlensäure enthielt. Die Vermengung des Wassers mit dem Erdreich vermehrt die Absorption der Kohlensäure, entweder weil trockne poröse Körper durch Zusatz einer kleinen Menge Wasser fähiger für die Condensation dieses Gases werden (wie ich es namentlich bei dem Meerschaum gefunden habe), oder weil sie einen gröſsern Druck erleidet, oder auch, weil sie Basen vorfindet, mit welchen sie sich, unter dem Einfluſs des Wassers, momentan verbindet.

Tagen, so erhält man nur nichtssagende Resultate. Der Regen wirkt nur langsam auf die Luft; ein starker Platzregen nach einer trocknen Witterung scheint die Kohlensäure nicht unmittelbar zu verringern.

Die Beispiele, welche ich von den Wirkungen des Regens geben werde, bieten Anomalien dar; allein sie erklären sich oft durch die Betrachtung, dafs der Kohlensäuregehalt eines Monats von dem der vorhergehenden Monate bedingt wird.

Die Wirkung des Regens scheint mir, in dem Klima von Genf, im Winter und Frühling nicht wohl bestimmbar zu seyn, weil sie durch das Gefrieren und Aufthauen abgeändert wird; letzteres bewirkt eine Veränderung des Kohlensäuregehalts, selbst wenn kein Regen fällt.

Meine Beobachtungen über dieses Gas beziehen sich hier auf die Mittagsstunde, in welcher sie am häufigsten angestellt wurden; dieser Momement hat übrigens keinen Einflufs auf das allgemeine Resultat.

Wenn ich die Regenmengen, welche in der folgenden Tafel angeführt sind, zu Chambeisy nicht beobachten konnte, bediente ich mich der, welche man in Genf für die *Bibliothèque universelle* aufzeichnet. Unsere Resultate in dieser Beziehung stimmen nicht immer überein, obgleich beide Orte, die drei Viertellieus von einander entfernt sind, in gleicher Höhe liegen; allein die Unterschiede sind nicht so grofs *), als dafs sie eine Wirkung

*) Ich schliefse hievon vor Allem den November 1829 aus, wo man in Genf die Regenmenge zu 31,4 Linien berechnet hat, während ich sie zu Chambeisy gleich 60,7 Linien gefunden. Dieser grofse Unterschied rührt fast gänzlich von dem am 24. und 25. gefallenen Schnee her, welchen man am ersteren Orte zu 7,8, am letzteren aber zu 34,7 Lin. Wasser berechnete; für die *Bibliothèque universelle* berechnet man die Menge Wasser, nach dem gewöhnlichen Verfahren, dadurch, dafs man das Volum des Schnees auf ein Zwölftel reducirt. Dieser viele und mit Regen untermischte Schnee schmolz zum Theil beim Fallen und bildete eine dichte und dicke Schicht, welche durch die zerbro-

änderten, welche vor allen zwischen Regenmengen, die sehr von einander abweichen, stattfinden mufs.

Die mittlere Regenmenge, welche zu Genf im Laufe eines Jahres fällt, beträgt 779 Millimeter, nach einem Mittel aus 32jährigen Beobachtungen (*Bibliothèque universelle, T. XL.*).

		Regenmengen in Millimetern.	Mittlere Menge v. Kohlensäure in 10000 Luft am Mittage.
Juni	1828	10	4,79
-	1829	77	4,07
Juli	1827	9	5,18
-	1828	173	4,56
-	1829	52	4,32
August	1827	75	5,01
-	1828	128	4,28
-	1829	116	3,80
September	1827	30	5,10
-	1828	104	4,18
-	1829	254	3,57
October	1828	75	3,94
-	1829	113	3,75
November	1828	81	4,11
-	1829	138	3,89
December	1828	9	4,14
-	1829	34	3,72

Der Juli 1828 war ungemein regnigt, und der Kohlensäuregehalt in demselben, obgleich geringer als in ei-

chenen und niedergeworfenen Bäume auf lange Zeit Spuren ihres Daseyns auf unsern Feldern hinterlassen hat. Meine Berechnung gründet sich auf die Gewichtsmenge von Schnee, die in einem grofsen cylindrischen Gefäfse aufgefangen wurde, d. h. auf die Höhe des Wassers in diesem Gefäfse nach dem Schmelzen des Schnees. Es wäre zu wünschen, dafs man dem Verfahren, nach welchem man letzteren auf ein Zwölftel seines Volumens reducirt, entsage, weil man sich dabei sehr veränderlichen Fehlern aussetzt, vermöge welcher man eine vier bis fünf Mal kleinere, als die wahre Wassermenge finden kann. Zuweilen verfällt man dabei auch in den entgegengesetzten Fehler.

nem sehr trocknen Juli, scheint deshalb gröfser als er nach anderen Resultaten hätte seyn müssen; allein der Juni, welcher sehr trocken war, hat auf den Kohlensäuregehalt dieses Juli's eingewirkt. Die grofse Dürre des Juli 1827 hat auf die beträchtliche Menge Kohlensäure des folgenden August's, welcher regnigt war, eingewirkt.

Die Menge der Kohlensäure steht mehr in Beziehung mit einer anhaltenden Benetzung des Bodens durch Regenfälle, als mit der Wassermenge, welche diese in denselben ergiefsen. Ein feuchter Boden wirkt auf die Verminderung der Kohlensäure vielmehr durch eine niedere Temperatur, begleitet von schwachen, aber wiederholten Regenfällen, als durch eine zehnfach gröfsere Wassermenge, die auf einmal in einem Platzregen in ihn eindringt.

Es verdiente untersucht zu werden, ob man nicht auf baldigen Regen schliefsen dürfe, wenn die Kohlensäure, nachdem sie bei trocknem Wetter zugenommen hat, noch während desselbens abnimmt; denn diese Abnahme kann anzeigen, dafs es schon in der umliegenden Gegend regnet.

Vom Einflufs der Gefrierung des Bodens auf die Kohlensäure in der Atmosphäre.

Die folgenden Beobachtungen, welche im Winter 1829 zu Chambeisy angestellt wurden, zeigen, dafs ein anhaltend gefrorner Boden die Menge der Kohlensäure vermehrt, und liefern einen neuen Beweis von dem Einflufs der Trockenheit des Bodens auf die Vermehrung dieser Säure.

Im December 1828, während dessen es fast nicht regnete, der Boden aber in Folge von Nebeln und einer den Frostpunkt nur wenig übersteigenden Temperatur sehr feucht blieb, schwankte die Menge der Kohlensäure in 10000 Th. Luft, nach 10 bei Tage und bei Nacht gemachten Beobachtungen, zwischen 3,85 und 4,25.

Zu

Zu Anfange des Januars wurde der Boden mit einer schwachen Schneedecke belegt, und nach 14 Tagen, während welcher der Boden beständig gefroren blieb, war die Menge der Kohlensäure auf 4,57 gestiegen; gegen Ende des Monats trat ein mehrtägiges Thauwetter ein, und nun ward die Säure auf 4,27 vermindert. Anfangs Februar begann der Frost auf's Neue, und in der Mitte des Monats war er 8 Zoll tief eingedrungen *); die Kohlensäure hatte sich nun bis zu 4,52 vermehrt, und als dann abermals Thauwetter eintrat, sank sie wieder auf 3,66 herab. Die Menge des Regens oder Schnees, welche in den Monaten December, Januar und Februar fiel, war zu klein, als dafs sie hätte auf die obigen Schwankungen Einflufs haben können. Man sieht, dafs die Temperaturerhöhung zur Vermehrung der Kohlensäure im Sommer beitragen mufs, da sie die Austrocknung des Bodens beschleunigt; man sieht auch, dafs der Ueberschufs dieses Gases, den ich im Sommer bei mehreren meiner Versuche gefunden habe, zufällig seyn kann, und dafs man wahrscheinlich in den Wintern solcher Gegenden, wo der Boden beständig gefroren bleibt, mehr Kohlensäure finden wird, als in den feuchten Wintern der gemäfsigten Klimate.

Kohlensäuregehalt der Atmosphäre über dem Genfer See und zu Chambeisy.

Die Luft des See's wurde vier Fufs über dessen Oberfläche aufgefangen, drei Viertellieues von seinem südlichen Ende und in der Mitte seiner Breite, welche hier, in der Nähe von Chambeisy, etwa eine halbe Lieue beträgt. Der See liegt 372,4 Meter über dem Meer (nach der Messung des Hrn. Roger, *Bibliothèq. universelle, Vol. XXXVIII. p.* 52.).

*) Ein vorübergehender Frost, der auf der Oberfläche bleibt oder nur einen Zoll tief in den Boden dringt, wirkt nicht auf die Variationen der Kohlensäure.

No. der Beobachtungen	Tag der Beobachtungen.			Kohlensäure in 10000 Th. Luft	
				zu Chambeisy	über dem GenferSee.
17. u. 18.	29. Dec.	1826	Mittags	4,21	3,85
25. u. 26.	22. Mai	1827	-	5,40	5,02
29. u. 31.	2. Juli	1827	-	5,23	5,78
37. u. 38.	9. Aug.	1827	-	5,21	5,42
44. u. 45.	28. Sept.	1827	-	4,95	4,74
50. u. 51.	19. Jan.	1828	-	4,91	4,46
63. u. 64.	7. Jul.	1828	-	4,81	4,41
71. u. 72.	12. Aug.	1828	-	4,08	3,92
74. u. 75.	26. Aug.	1828	-	4,22	4,10
85. u. 86.	26. Sept.	1828	-	4,14	3,20
88. u. 89.	- -	-	8h Ab.	4,93	4,30
122. u. 123.	5. Febr.	1829	Mittags	4,45	4,76
130. u. 131.	7. März	1829	-	4,63	4,65
138. u. 139.	18. April	1829	-	4,29	4,22
161. u. 162.	7. Juli	1829	11 ½h Ab	5,34	5,10
163. u. 164.	8. -	1829	Mittags	4,35	4,08
197. u. 198.	13. Oct.	1829	-	3,54	3,42
199. u. 200.	13. -	-	11h Ab.	4,16	3,68
			Mittelwerthe	4,60	4,39

Aus diesen Beobachtungen geht hervor: 1) dafs die Luft über dem See im Allgemeinen weniger Kohlensäure enthält, als die Luft auf dem Lande; 2) dafs an beiden Orten die Luft im Mittel fast dieselben Veränderungen in Bezug auf die Jahreszeiten und auf die entgegengesetzten Wirkungen der Nacht und des Tages erleidet.

Man sieht, dafs die Verminderung der Kohlensäure, welche der Regen auf dem Lande bewirkt, für den See bei trockenem Wetter bestätigt wird.

Man wird sich nicht wundern, dafs der mittlere Unterschied zwischen dem Kohlensäuregehalt über dem See und dem zu Chambeisy nicht mehr als etwa $\frac{1}{10}$ beträgt, weil die Entfernung beider Stationen (welche fast in gleicher Höhe liegen und von einander sichtbar sind) nicht gröfser als eine halbe Lieue ist. Man darf sogar noch

gröfsere Anomalien erwarten; zuweilen können diese von Beobachtungsfehlern herrühren, denn der mittlere Unterschied zwischen den Resultaten liegt innerhalb der Ungleichheit, welche eine und dieselbe Luftart darbieten kann, wenn man sich mit zwei Versuchen begnügt.

Der allgemeine Unterschied, welcher zwischen der Atmosphäre des See's und der seines Ufers stattfindet, stimmt überein mit einem Versuch, welchen Hr. Vogel auf der Ostsee angestellt hat *); er schlofs nach dem Augenmaafs, dafs die Menge des kohlensauren Baryts, welche sich in einem Ballon gebildet hatte, viel geringer war, wenn die Luft über dem Meer, als wenn sie am Ufer aufgefangen ward; allein diefs Resultat ist ohne Detail und ohne Wägung, welche seine Richtigkeit bewiese, gegeben worden. Ohne Zweifel wird es von genauen Beobachtungen bestätigt werden, welche dann ein grofses Interesse haben würden, wenn man sie bei Tage und bei Nacht auf offenem Meere anstellte.

Es ist ohne Zweifel überflüssig hinzuzufügen, dafs man aus den fast ähnlichen Resultaten, welche die mittleren Variationen der Kohlensäure über dem See und zu Chambeisy darbieten, nicht schliefsen dürfe, dafs Gleiches auch für eine gröfsere Entfernung vom Ufer gelte. Man wird bemerken, dafs die einzige Operation (No. 198. und 200.), welche bei vollkommener Windstille angestellt wurde, eine geringere Variation zwischen Tag und Nacht auf dem See als auf dem Lande anzeigt, und dafs die übrigen Resultate in einer Atmosphäre erhalten wurden, deren, wenn auch nur schwache, Bewegung doch eine Vermengung der Luft des See's mit der Luft des benachbarten Ufers bewirken konnte. Die Versuche, welche ich hier eben anführte, sind besonders darum wichtig, weil sie zeigen, dafs die vorangehenden und nach-

*) *Journ. de pharmacie*, *T. VII. p.* 461.

folgenden Variationen sich nicht auf die beschränken, welche in grofser Nähe des Bodens, nämlich 4 bis 5 Fufs über demselben, stattgefunden haben.

Kohlensäuregehalt der Luft zu Genf und zu Chambeisy.

Zu Genf wurde die Luft in einem grofsen Hofe, rue de la cité, 19 Meter über dem See aufgefangen, zu Chambeisy dagegen auf offenem Felde, nahe in gleicher Höhe mit ersterer Station, und 1,3 Meter über dem Boden, wie die übrigen Beobachtungen.

No. der Beobachtungen	Tag der Beobachtungen.	Kohlensäure in in 10000 Th. Luft	
		zu Chambeisy	zu Genf.
21. u. 22.	12. Febr. 1827 Mittags	3,58	4,55
25. u. 27.	22. Mai 1827 -	5,40	5,69
29. u. 30.	2. Juli 1827 -	5,23	5,65
52. u. 53.	26. Mai 1828 -	4,71	5,28
69. u. 70.	9. Aug. 1828 -	4,53	4,76
120. u. 121.	28. Jan. 1829 -	4,26	4,27
124. u. 125.	19. Febr. 1829 -	4,62	4,82
127. u. 128.	26. - 1829 -	4,65	5,00
136. u. 137.	10. April 1829 -	3,90	4,45
169. u. 170.	25. Juli 1829 -	4,44	4,93
171. u. 172.	25. - 1829 Mitternacht	4,07	3,85
182. u. 183.	4. Sept. 1829 11h Abends	4,41	4,39
184. u. 185.	5. - 1829 Mittags	3,82	4,20
193. u. 194.	1. Oct. 1829 11h Abends	4,14	4,23
195. u. 196.	2. - 1829 Mittags	3,67	4,05
	Mittel	4,37	4,68

Diese Versuche beweisen: 1) dafs der Kohlensäuregehalt *bei Tage* viel gröfser in der Stadt als auf dem Lande ist; 2) dafs die jahreszeitlichen Schwankungen desselben an beiden Stationen ähnlich sind; 3) dafs er *bei Nacht* mehr auf dem Lande als in der Stadt zunimmt *).

*) Eine im Sommer sehr seltene Ausnahme machte der 25. Juli 1829, wo der am Tage vorhandene Kohlensäuregehalt bei ruhi-

Vom Kohlensäuregehalt der Atmosphäre auf Bergen.

Ich gebe hier die Beobachtungen, welche ich vier Fuſs über dem Boden auf den Kalkbergen des Jura und des Salève, ungefähr drei Lieues von Chambeisy, wo correspondirende Beobachtungen gemacht wurden, angestellt habe. Diese Berge begränzen von zwei Seiten die Ebene, in der Chambeisy liegt. Das Resultat, welches gleichzeitig an dem Fuſse des Berges erhalten wurde, war sehr nahe dem zu Chambeisy gleich.

ger Luft während der Nacht zu Chambeisy abnahm. Diese Abnahme zeigte sich auch gleichzeitig in der Stadt, und war hier noch weit gröſser, weil die nächtliche Aushauchung von Kohlensäure, die auf dem Lande in der Regel gröſser ist, hier nicht entgegenwirkte. Während dieser Beobachtungen war der Himmel heiter, die Luft und warm und, wie der Boden, trocken, auch fiel kein Thau; allein eine Stunde nach Hineinbringung der Luft in den Ballon bezog sich der Himmel, und es fielen einige Tropfen Regen.

Ort und Zeit der Beobachtung.	Höhe der Orte üb. d. Genf. See.	Kohlensäure in 10000 Th. Luft.	
		auf d. Berge.	in der Ebene.
No.	Met.		
34. Gipfel der Dôle; 20. Jul. 1827, Mittags . . .	1267	4,61	4,74 Chambeisy, Mittags.
39. Grand-Salève-sur-Crevin; 28. Aug. 1827, Mittags	877	5,57	4,82 - -
40. Einsiedelei (Klein-Salève); 28. Aug. 1827, 3h Nachm.	331	5,44	4,82 - -
60. Gipfel der Dôle, 28. Juni 1828, Mittags . . .	1267	4,91	4,46 - -
61. Vasserode-sous-la-Dôle; 28. Juni 1828, 3h Nachmitt.	908	4,83	4,46 - -
147. Grand-Salève-sur-Grange-Tournier; 25. Mai 1829, Mitt.	945	4,13	3,67 Colonge, am Fufs d. Salève, Mitt. 3,59 Chambeisy.
165. Col de la Faucille, im Jura; 14. Juli 1829, 11h Ab.	963	4,43	4,14 Chambeisy, 11h Abends.
167. Col de la Faucille; 15. Juli Mittags	963	4,54	4,15 - Mittags.
174. Col de la Faucille; 7. Aug. 11h Abends . . .	963	3,69	3,87 - 11h Abends.
176. Col de la Faucille; 8 Aug. Mittags	963	3,60	3,22 - Mittags.
189. Col de la Faucille; 29. Sept. 11h Abends . . .	963	4,22	3,55 - 11h Abends.
190. Col de la Faucille; 30. Sept. Mittags	963	3,95	3,15 - Mittags.

Man sieht aus diesen Resultaten, daſs der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre auf Bergen gröſser ist als in der Ebene. Dieser Unterschied läſst sich durch die Betrachtung erklären: 1) daſs die Zersetzung der Kohlensäure hauptsächlich in den unteren Schichten, wo die Vegetation ausgebreiteter ist, stattfindet; 2) daſs die Kohlensäure mehr von dem Boden der Ebene absorbirt werden muſs, weil hier das Regenwasser einen langsamern Abfluſs findet.

Die erste Beobachtung (welche allein eine Ausnahme von den bei Tage erhaltenen Resultaten macht) wurde bei sehr anhaltender Dürre und bei heftigem Winde angestellt.

Den gröſsten Unterschied zwischen der Luft in der Ebene und der auf dem Berge zeigt die letzte Beobachtung; sie wurde in einer ungemein regnigten Zeit angestellt.

Die Bergluft zeigt ein anderes merkwürdiges Resultat, nämlich, daſs die bei Tage vorhandene Kohlensäure wenig oder gar nicht durch den Einfluſs der Nacht vermehrt worden ist.

Die Atmosphäre der hochliegenden Orte scheint im Allgemeinen Theil zu nehmen an der jahreszeitlichen oder der vom Feuchtigkeitszustande bedingten Veränderung des Bodens in der Ebene; allein alle diese Resultate müssen dem Grade der Erhebung und der oft unbekannten Ausdehnung der Benetzung untergeordnet seyn.

Einfluſs des Windes auf den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre bei Tage.

Um diesen Einfluſs aufzufinden, habe ich die Kohlensäuremengen verglichen, welche zu Chambeisy am Tage bei ruhiger und bei sehr bewegter Luft beobachtet wurden. Die mit einander verglichenen Resultate waren durch keine gröſsere Zwischenzeit als 13 Tage getrennt; für eine geringere Zwischenzeit würden die Beobachtungen nicht

zahlreich genug gewesen seyn, und bei einer gröfseren hätte der Unterschied der Jahreszeit zu stark eingewirkt.

Kohlensäure in 10000 Volumentheilen Luft.

Bei Windstille od. sehr schwachem Winde. Mittags.		Bei starkem Winde. Mittags.	
No.		No.	
56. — 13. Juni 1828	4,75	58. — 26. Juni 1828	5,09
92. — 14. Oct. -	3,81	95. — 15. Oct. -	3,82
110. — 7. Dec. -	4,06	109. — 2. Dec. -	4,29
11. — 27. Dec. -	4,13	118. — 31. Dec. -	4,18
149. — 25. Mai 1829	3,59	151. — 31. Mai 1829	3,62
156. — 17. Juni -	3,80	152. — 7. Juni -	4,04
160. — 30. Juni -	4,39	158. — 29. Juni -	4,41
175. — 8. Aug. -	3,22	177. — 19. Aug. -	3,44
181. — 31. Aug. -	4,30	177. — 19. Aug. -	3,44
184. — 5. Sept. -	3,82	186. — 15. Sept. -	3,95
188. — 19. Sept. -	3,37	186. — 15. Sept. -	3,95
197. — 13. Oct. -	3,54	201. — 26. Oct. -	3,76
205. — 2. Nov. -	3,35	201. — 26. Oct. -	3,76
205. — 2. Nov. -	3,35	203. — 29. Oct. -	4,04
209. — 25. Nov. -	3,43	207. — 17. Nov. -	3,40
219. — 24. Dec. -	3,36	221. — 26. Dec. -	4,22
222. — 30. Dec. -	3,66	221. — 26. Dec. -	4,22
Mittel	3,76	Mittel	3,98

Diese Resultate zeigen, dafs die Kohlensäuremenge, welche bei Tage in einer Ebene auf offenem Felde enthalten ist, gewöhnlich durch den Wind vermehrt wird; allein diese Vermehrung ist zu gering, als dafs sie anders als durch ein Mittel aus mehreren Beobachtungen wahrnehmbar gemacht werden könnte. Diese Vermehrung hat übrigens Wahrscheinlichkeit, weil sie aus der Vermischung der unteren Schichten mit den oberen, welche in der Regel bei Tage eine gröfsere Quantität Kohlensäure enthalten, hervorgehen mufs.

Bei dieser Gattung von Veränderungen müssen vor Allem die Anomalien häufig seyn. Die Vermehrung der Kohlensäure am Tage durch den Wind ist nach der eben

genannten Betrachtung wahrscheinlich, sobald man sie auf die oberen Schichten und auf die Gleichförmigkeit der unteren beschränkt; wenn man aber berücksichtigt, welche zufällige Einwirkungen von der Seite her stattfinden können, dafs der Ort des Beobachters trocken ist, während vielleicht die benachbarte Gegend vom Regen überschwemmt wird, so ist klar, dafs die Wirkung des Windes oft abgeändert werden mufs.

Die Vermischung der Luftmassen, die sich in gleicher Höhe befinden, geschieht schneller, als die der oberen Schichten mit den unteren, weil die freie Luft sich am häufigsten fast horizontal bewegt, wie man es an der Richtung der Wolken sieht. Eben darum ist die so schnelle Variation zwischen dem Kohlensäuregehalt bei Nacht und bei Tage nur wenig oder gar nicht merkbar auf Bergen, dagegen sehr beträchtlich in der Mitte des See's, obgleich die Entfernung zwischen diesem letzten Ort und dem Boden, welcher das Gas aushaucht, gröfser ist, als die Höhe des Berggipfels über der Ebene. Aus demselben Grunde ist zu Genf diese Variation entweder gar nicht da oder wenigstens unbeträchtlich, indem die hohen Häuser die seitwärts vom Lande herkommende Luft auffangen.

Unterschied zwischen dem Kohlensäuregehalt der Luft bei Tage und bei Nacht.

Ingenhoufs, welcher durch Versuche in verschlossenen Gefäfsen entdeckt hat, dafs die grünen Pflanzen im Dunklen Kohlensäure erzeugen, vermuthete in freier Luft bei Nacht eine gröfsere Menge dieses Gases zu finden, als bei Tage; allein er nahm keinen Unterschied gewahr, obgleich er seine Untersuchungen unter den günstigsten Umständen anstellte *).

Die Resultate, welche ich über diesen Gegenstand erhalten habe, finden sich in der folgenden Tafel. Die

*) *Expériences sur les végétaux, Vol. II. p.* 64.

Ausnahmen sind mit einem Sternchen bezeichnet; wo keines Windes gedacht wird, war die Luft ruhig oder nur schwach bewegt †).

Nummer und Datum der Beobachtungen.	Kohlensäure in 10000 Volumentheilen Luft. Mittags.	In der Nacht.
No. 25. u. 28. — 22. Mai 1827	5,4	5,72 Abends 11[h]
- 42. u. 43. — 3. Sept. -	5,25	5,62
- 47. u. 48. — 6. Nov. -	4,06	4,54
- 54. u. 55. — 31. Mai 1828	4,50	4,82
- 56. u. 57. — 13. Juni -	4,75	5,40
- 58. u. 59. — 26. Juni -	5,09 * γ	4,85 γ
- 67. u. 68. — 1. Aug. -	4,09	5,69
- 74. u. 77. — 26. Aug. -	4,22	4,76 Abends 8[h]
- 74. u. 78. — 26. Aug. -	4,22	4,69 Mitternacht
- 74. u. 79. — 26.u.27.Aug.	4,22	5,74 Morg. 3[h] ¾
- 82. u. 84. — 14. Sept. 1828	4,22	4,91 Abends 11[h]
- 85. u. 88. — 26. Sept. -	4,14	4,93 Ab. 8[h] ½
- 85. u. 91. — 26. Sept. -	4,14	4,98 Ab. 11[h] ½
- 85. u. 91. — 26.u.27.Spt.	4,14	5,09 Morg. 4[h]
- 93. u. 94. — 14. Oct. 1828	3,81 * γ	3,58 * γ Ab. 11[h]
- 96. u. 97. — 22. Oct. -	4,20	4,49 Ab. 11[h]
- 103. u. 105. — 14. Nov. -	4,16	4,51
- 106. u. 107. — 21. Nov. -	3,91	4,30
- 111. u. 112. — 5. Dec. -	4,06 *	3,92 *
- 114. u. 115. — 22. Dec. -	4,18 *	4,25 *
- 116. u. 117. — 27. Dec. -	4,13 *	4,09 *
- 126. *bis* . — 19. Febr. 1829	3,66 *	3,70 *
- 132. u. 133. — 12. März -	4,25	4,80
- 138. u. 140. — 18. April -	4,29 *	3,90 * α
- 144. u. 146. — 10. Mai -	3,54	4,63
- 154. u. 153. — 12.u.11.Juni	3,72	4,41 R.
- 154. u. 155. — 12. Juni 1829	3,72	4,25
- 156. u. 157. — 17. Juni -	3,80	4,30 α Ab. 11[h]
- 160. u. 159. — 30.u.29.Juni	4,39 R.	4,67 α R.
- 163. u. 161. — 8.u. 7.Juli	4,35	5,35
- 168. u. 166. — 15.u.14.Juli	4,15 *	4,14 *

†) Die Winde sind in der Tafel durch griechische Buchstaben angedeutet; α bedeutet einen mäſsigen, β einen starken und γ einen sehr starken Wind, R bezeichnet Regen.

Nummer und Datum der Beobachtungen.	Kohlensäure in 10000 Volumentheilen Luft. Mittags.	In der Nacht.
No. 169. u. 171. — 25. Juli 1829	4,44 *	4,07 *
- 175. u. 173. — 8.u.7.Aug.	3,22	3,87
- 177. u. 178. — 19. Aug. -	3,44	3,94 β
- 179. u. 180. — 22. Aug. -	3,85	4,32
- 184. u. 182. — 5.u.4.Spt.	3,82	4,41
- 186. u. 187. — 15. Sept. 1829	3,95 * γ	3,21 *
- 192. u. 190. — 30.u.29.Spt.	3,15	3,55
- 195. u. 193. — 2.u.1.Oct.	3,67	4,14
- 197. u. 199. — 13. Oct. 1829	3,54	4,16
- 201. u. 202. — 26. Oct. -	3,76 * β	3,77 *
- 203. u. 204. — 29. Oct. -	4,04 * β	3,29 β
- 205. u. 206. — 2. Nov. -	3,35 *	3,38 *
- 207. u. 208. — 17. Nov. -	3,40 γ	3,63 γ
- 209. u. 210. — 25. Nov. -	3,43 *	3,40 *
- 211. u. 212. — 3. Dec. -	3,53	3,70
- 213. u. 214. — 7. Dec. -	3,50	3,73
- 215. u. 216. — 15. Dec. -	3,74 *	3,75 *
- 217. u. 218. — 18. Dec. -	4,04	3,96 *
- 219. u. 220. — 24. Dec. -	3,36	3,77
- 222. u. 223. — 30. Dec. -	3,66	4,02
- 224. u. 225. — 3. Jan. 1830	3,71 *	3,76 *
Mittelwerthe	3,98	4,32

Nach diesen Beobachtungen enthält im Allgemeinen die Luft in einer offenen Ebene mehr Kohlensäure bei Nacht, als bei Tage. Dieser Unterschied wird im Winter sehr gering; oft verschwindet er dann ganz, und selten findet man ihn unabhängig von den Fehlern des Verfahrens. Einige Resultate zeigen indefs, dafs er auch in dieser Jahreszeit vorhanden ist, selbst wenn die Erde von einer dicken Schneelage bedeckt wird und die Temperatur mehrere Grade unter dem Gefrierpunkt liegt.

Die meisten meiner nächtlichen Versuche habe ich um 11 Uhr angestellt; allein die in Rede stehende Variation ist im Sommer schon um 8 Uhr Abends sehr deutlich. Das *Maximum* der Kohlensäuremenge innerhalb 24 Stunden findet sich gegen das Ende der Nacht, das

Minimum in der Mitte des Tages. Die gröſste Zunahme in der Nacht stieg auf ein Drittel der am Tage vorhandenen Menge.

Die beträchtlichsten oder schnellsten Veränderungen treten ein zwischen Ende der Nacht und den Frühstunden des Tages, und zwischen vier und acht Uhr Abends; diejenigen, welche zwischen neun Uhr Morgens und drei Uhr Nachmittags stattfinden, können mit den Beobachtungsfehlern zusammenfallen.

Die Verdeckung der Sonne durch Wolken hindert die Beobachtung der nächtlichen Zunahme des Kohlensäuregehaltes nicht; die Zunahme zeigt sich bei schwachem wie bei immerwährendem Regen, und auch, wenn der Boden durch lang anhaltenden Regen ganz mit Wasser getränkt ist; nur ist sie unter diesen Umständen geringer.

Obgleich diese Variation auch ohne Thau stattfindet, so wurden doch die gröſsten Vermehrungen des Kohlensäuregehalts beobachtet, wenn jener sehr reichlich da war, und wenn die Hitze des Tages sehr gegen die Kühle der Nacht abstach.

Eine starke Bewegung in der Luft vermindert diese Variation oder hebt sie ganz auf, wie man aus den Nummern 58. und 59., 93. und 94., 138. und 140., 186. und 187., 201. und 202., 203. und 204. ersehen kann. Diese Wirkung, welche zum Theil von der Vermengung der oberen Schichten mit den unteren abhängen kann, zeigt, daſs die Variation in sehr groſser Höhe nicht existirt.

Der allgemein vorhandene Unterschied zwischen den Kohlensäuremengen bei Tage und bei Nacht erklärt sich leicht dadurch, daſs die Vegetation dieses Gas, welches durch tausend verschiedenartige Agentien und vor Allem durch die Ackererde unaufhörlich gebildet wird, nur bei Lichte zersetzt; und man begreift danach, wie diese Variation durch den Wind und während des Winters abnehmen oder verschwinden muſs. Indeſs ist sie auch Ausnahmen unterworfen (14. und 25. Juli 1829, No. 166.

und 171.), welche weder von der Jahreszeit noch von der Bewegung der Luft herrühren, vielmehr die Wirkung einer allgemeinen Ursache seyn müssen, da sie gleichzeitig an entfernten Orten stattgefunden haben. Die Trokkenheit der Luft, die in einem dieser Fälle gröfser war bei Nacht als am Tage, scheint eine gewöhnliche Ursache dieser Regellosigkeiten zu seyn, und sie reicht auch hin, die Vegetationskraft, und folglich auch die in Rede stehende Variation zu schwächen, allein nicht, um sie ganz verschwinden zu machen. Da man sieht, dafs, in diesen Ausnahmen, der Kohlensäuregehalt nicht nur bei Nacht nicht wächst, sondern sogar abnimmt, so mufs man annehmen, dafs eine von der Vegetation unabhängige Wirkung zur Vernichtung dieses Gases beitrage; eine Annahme, zu welcher man auch noch durch den Umstand geführt wird, dafs im Winter die Menge der Kohlensäure oft geringer ist, und dafs auch zuweilen in dieser Jahreszeit, wo doch die Vegetation keine Thätigkeit besitzt, die tägliche Variation sich bemerklich macht. Untersuchen wir, welches Agens hier wirke, und ob es nicht in der Elektricität zu suchen sey, welche die Kohlensäure zersetzt, und hauptsächlich bei trockner Witterung auftritt.

In der Nacht des 2. Nov. 1829, während welcher bei ruhigem Wetter keine Vermehrung der Kohlensäure stattfand, konnte man im Freien den Ballon nicht auf den ihm zur Unterlage dienenden Strohkranz setzen, oder mit der Hand berühren, ohne dafs er nicht lebhafte Funken gab. Diese Erscheinung, die sich mir selbst bei einer trockneren Luft als die damalige noch nicht dargeboten hatte, veranlafste mich, die atmosphärische Elektricität mit dem Elektrometer meines Vaters (*Voyages dans les Alpes*, §. 791.) aufzusuchen. Die Kügelchen dieses Instruments divergirten, in einer Höhe von fünf Fufs, um zwei Linien, was, nach dem Orte und der Stunde der Beobachtung, zwar eine starke Elektricität anzeigt, aber nicht den Einflufs dieses Fluidums auf meine

Untersuchungen nachweist; wenn man aber den bekannten und allgemeinen Gang der atmosphärischen Elektricität mit den Variationen des Kohlensäuregehalts vergleicht, so mufs man nothwendig über die Coincidenz dieser beiden Functionen erstaunen, und annehmen, dafs im Freien die Menge der Kohlensäure im umgekehrten Verhältnifs zu dieser Elektricität stehe, wenn man die Fälle annimmt, wo die Verringerung der Säure sichtlich von deren Absorption durch Wasser abhängt. Zur Rechtfertigung dieser Annahme mag hier das Verhalten der atmosphärischen Elektricität bei heiterem Wetter in Erinnerung gebracht seyn.

1) Die atmosphärische Elektricität ist am Tage stärker als bei Nacht *).
2) Sie ist im Winter schwächer als im Sommer **).
3) Sie ist in Sommernächten weit seltner aufzufinden als in Winternächten ***).
4) Sie ist auf Bergen schwächer als in der Ebene †).
5) Ihre Intensität wird gewöhnlich von heftigen Winden vermindert ††).

Die drei ersten Resultate, welche auf Jahreszeit, auf Tag und Nacht Bezug haben, können zum Theil dem Wasserdampf zugeschrieben werden, welcher, da er im Sommer und bei Nacht in grofser Menge vorhanden ist, die Isolation des Elektrometers zerstört, und denselben nur weniger empfindlich macht für die Elektricität, die sich vielleicht nicht geändert hat. Man mufs indefs erwägen, dafs sich in unseren Laboratorien die Kohlensäure nur

*) Le Monnier, *Mémoires de l'Academie, Année* 1752. — Beccaria, *Elettricita terrestre atmosphaerica*, §. 1087. — De Saussure, *Voyages dans les Alpes*, §. 803.

**) De Saussure, *Voyages*, *ibid.*

***) Beccaria, §. 1090.

†) De Saussure, *Voyages*, §. 2055.

††) Beccaria, §. 1124. — De Saussure, *Voyages*, §. 801.

durch elektrische Funken zerlegt läſst *), und, daſs diese Wirkung durch die Trockenheit auſserordentlich erhöht wird. Das Funkeln der atmosphärischen Luft ist zwar unmerklich, allein die unwahrnehmbaren Theilchen, welche in ihr schweben, könnten wohl bei Reibung an einander ihrem Volumen proportionale, elektrische Lichteffecte geben, wie sie in trockner Luft durch das Reiben so vieler anderen Körper sichtbar werden.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ergiebt sich, daſs die Einflüsse der Vegetation, der Temperatur und der Feuchtigkeit des Bodens unzulänglich sind zur Erklärung einiger der Schwankungen des Kohlensäuregehalts in freier Luft; daſs diese sich dagegen auf eine genügende Weise erklären lassen, wenn man zu jenen Einflüssen noch den der atmosphärischen Elektricität hinzufügt.

Man hat bis jetzt noch nicht beobachtet, daſs so geringe Schwankungen im Kohlensäuregehalt, wie die vorhergehenden, auf das thierische Leben eingewirkt hätten,

*) Die Resultate dieser Zersetzung sind, wie man weiſs, Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas. Ich muſs bei dieser Gelegenheit bemerken, daſs, wenn man einerseits Wasserstoff mit reinem Sauerstoff im Ueberschuſs, und andererseits Wasserstoff mit Sauerstoff und kohlensäurefreier Luft verpuffen läſst, sich aus der Differenz der Producte in diesen beiden Operationen ergiebt (denn geruchloses, für rein gehaltenes Wasserstoffgas giebt Kohlensäure bei seiner Verbrennung), daſs 2000 Th. kohlensäurefreier Luft auf diesem Wege durch Verbrennung einen Theil oder genauer 0,94 Th. Kohlensäure liefern. Dieſs Resultat, welches auf das Daseyn eines brennbaren kohlenstoffhaltigen Gases in der Luft hindeutet, macht die Existenz von Kohlenoxydgas wahrscheinlicher, als sie vorhin war. Die erwähnten Operationen sind wiederholt und mit Sorgfalt in einem groſsen Maaſsstabe angestellt; allein sie erfordern viele Manipulationen und ein zu groſses Detail, als daſs ich sie hier beschreiben könnte. Die atmosphärische Eudiometrie kann nur dann von Nutzen seyn, wenn man sie auf minutiöse Beobachtungen gründet; für jetzt ist diese Wissenschaft noch erst zu schaffen.

und man könnte daher glauben, dafs sie unsere Aufmerksamkeit nicht verdienten. Wenn man indefs erwägt, dafs sie die Meteorologie mit einer neuen Quelle zu Beobachtungen bereichern, und dafs sie das Fortschreiten der Vermengung der atmosphärischen Schichten kennen lernen; wenn man bedenkt, dafs die Kohlensäure eins der hauptsächlichsten Nahrungsmittel für die Pflanzen ist, und dafs ihre mehr oder weniger beträchtliche Abnahme bei Tage zum Theil von der Ernährung dieser herrühren kann; wenn man sich erinnert, dafs der Kohlensäuregehalt in Beziehung steht zur Natur und zum Feuchtigkeitszustand des Bodens, folglich auch zur Gesundigkeit des Klima's; wenn man endlich berücksichtigt, dafs diese Beobachtungen für jetzt die einzigen sind, welche ein Schwanken in der Zusammensetzung der Atmosphäre (vom Wasserdampf abgesehen) nachweisen, und dafs dieses Schwanken im Allgemeinen Regelmäfsigkeit zeigt, so wird man ihnen wohl eine Wichtigkeit beilegen, die sich bei weitem nicht voraussehen liefs.

Rückblick.

Die Ab- und Zunahme, welche ich im Kohlensäuregehalt der Luft auf offenem Felde beobachtet habe, rühren hauptsächlich von zwei Ursachen her:

1) Von den Veränderungen des Bodens; Benetzung desselben vermindert die Kohlensäure, Austrocknung desselben vermehrt sie.

2) Von der entgegengesetzten Wirkung der Nacht oder Dunkelheit und des Tags oder Lichts; erstere vergröfsert, letztere verringert den Kohlensäuregehalt.

Die oberen Schichten der Atmosphäre enthalten mehr Kohlensäure als die unteren.

Die Schwankung des Kohlensäuregehalts zwischen Nacht und Tag ist wenig oder gar nicht merklich in den oberen Schichten; stärkeren Antheil scheinen diese an der we-

weniger plötzlichen Variation zu nehmen, welche bei allgemeiner Benetzung des Bodens in den unteren Schichten stattfindet.

Die Schwankung zwischen Tag und Nacht tritt in den Strafsen von Genf wenig hervor; allein auf dem benachbarten See, wo die Seitenströmungen der Luft vom Lande her kein Hindernifs finden, ist sie beträchtlich.

Ein heftiger Wind vermehrt bei Tage gewöhnlich den Kohlensäuregehalt in den unteren Schichten der Atmosphäre, und vernichtet hier, ganz oder theilweis, die Vermehrung dieses Gehalts, welche sonst bei ruhigem Wetter während der Nacht stattfindet.

VI. *Ueber die Bereitung des doppelt-kohlensauren Natrons.*

Die vielfache Anwendung, welche das doppelt-kohlensaure Natron heut zu Tage in der Heilkunde findet, hat im vorigen Jahre zwei Chemikern, Hrn. Creutzburg in Nürnberg und Hrn. F. R. Smith in den vereinigten Staaten, Anlafs gegeben, verbesserte Methoden zur Bereitung dieses Salzes bekannt zu machen. Nach der Vorschrift des Ersteren leitet man die Kohlensäure, so feucht wie man sie ohne Austrocknung mittelst verdünnter Säuren aus kohlensaurem Kalk bekommt, in trocknes einfach-kohlensaures Natron, bis dieses zu schwitzen anfängt, und kleine Wassertropfen an den Wänden des Glases erscheinen *). Nach dem Letzteren hat man das Natronsalz zwar auch in Substanz, aber ungetrocknet anzuwenden, die Einwirkung der Kohlensäure auf dasselbe jedoch durch äufseren Druck zu verstärken **).

*) Kastner's Archiv (1829), Bd. XVI. S. 224.

**) *Journ. de Pharmacie*, *Mars* 1830, wo Hrn. Smith's Aufsatz

Beide Methoden sind der älteren, nach welcher man das kohlensaure Natron in Wasser gelöst mit Kohlensäure sättigt, unstreitig vorzuziehen, und sie verdienen daher mit Recht die Aufmerksamkeit, welche ihnen die Chemiker geschenkt haben. Indeſs können sie weder auf Neuheit, noch auf Vollkommenheit Anspruch machen; denn seit länger als einem Decennium ist durch Hrn. Berzelius eine Vorschrift zur Bereitung des Bicarbonats in die *Pharmacopoea Suecica* *) eingeführt worden, welche dem Principe nach völlig mit den oben genannten übereinkommt, und noch das vor ihnen voraus hat, daſs bei dem mit Kohlensäure zu sättigenden Natronsalz auf den Wassergehalt des Bicarbonats gehörig Rücksicht genommen ist. Da dieſs Verfahren, wunderbar genug, dem gröſsten Theil des chemischen Publicums ganz unbekannt geblieben zu seyn scheint, so ist es gewiſs nicht überflüssig, dasselbe hier mitzutheilen, was wohl am Zweckmäſsigsten mit den eignen Worten der genannten Pharmacopoe geschieht.

Carbonas Natricum.

Subcarbonatis Natrici Crystallisati pars una cum

auszugsweise aus dem *Journ. of the Philadelphia College of Pharmacy* mitgetheilt wird. Der Uebersetzer, Hr. P. F. G. Boullay, bestätigt dabei durch eigene Erfahrung die Vortheilhaftigkeit des von Hrn. Smith angegebenen Verfahrens, so wie auch die von Diesem gemachte Bemerkung, daſs der gröſste Theil des von englischen Fabrikanten als Bicarbonat in den Handel gebrachten Natronsalzes, welches, weil es einzelne nette Krystalle darstellt, dem französischen, als krystallinische Masse erscheinenden, gewöhnlich vorgezogen wird, nur ein Sesquicarbonat sey. Beide Umstände haben Hrn. Boullay veranlaſst, sich, in seiner Fabrik von käuflichen Mineralwässern zu Gros-Caillou, wieder mit der Bereitung des Bicarbonats zu befassen, die er wegen der Wohlfeilheit des englischen Salzes bisher aufgegeben hatte.

*) Diese Pharmacopoe ist im J. 1817 abgefaſst, und auch 1821 in dem bei Fleischer in Leipzig herausgekommenen *Codex medicamentarius europaeus* erschienen.

ejusdem Salis, fatiscendo in pulverem redacti, partibus tribus
terendo intime commiscetur et, in vase idoneo, Acido carbonico
perfecte saturatur.

Sal siccum, Aquae pluviae frigidae pari pondere superfunditur; post horas duodecim, aqua defusa, sal remanens siccatur.

Aqua haec paullum Subcarbonatis Natrici continet, quod, illa exspirata, iterum obtineri potest.

Diese Vorschrift kommt offenbar darauf zurück, das Kohlensäuregas auf ein Gemenge von 9 Atomen wasserfreien kohlensauren Natrons ($9 \dot{Na} \ddot{C} = 6006,006$) und 1 At. wasserhaltigen ($\dot{Na} \ddot{C} + 10 \dot{\dot{H}} = 1792,134$) wirken zu lassen, weil ein solches Gemenge genau den Wassergehalt des doppelt-kohlensauren Natrons ($10 \dot{Na} \ddot{C}^2 + 10 \dot{\dot{H}}$) einschliefst *).

Was das Gefäfs zur Bereitung des Bicarbonats betrifft, so wendet man dazu in Schweden einen vom Baron Gädda erfundenen, sehr zweckmäfsigen Apparat an, von dem man auf Taf. III. Fig. 3. eine Abbildung findet, entlehnt, nebst der folgenden Beschreibung aus dem *Lär-*

*) Das Bicarbonat, in welchem ältere Analysen einen Wassergehalt von 2 Prop. angeben, enthält nämlich nach Berzelius nur 1 Prop. Wasser. Auch verdient wohl noch bemerkt zu werden, dafs, nach Gay-Lussac's Versuchen, unter den Natronsalzen nur das schwefelsaure seinen Wassergehalt beim Verwittern in gewöhnlicher Temperatur ganz verliert; dafs dagegen das phosphorsaure und kohlensaure von den 12 Proportionen Wasser, die sie enthalten, je nach dem Feuchtigkeitszustande der Luft, nur etwa 5 oder 6 abgeben, und also in gewöhnlicher Temperatur niemals wasserfrei erhalten werden. (*Ann. de chim. et de phys. T. XXXVI. p.* 335.) Nach diesen Erfahrungen hätte man demnach zur Bereitung des Bicarbonats, wenn man die obigen Verhältnisse beibehalten will, ein in der Wärme fatiscirtes Salz anzuwenden.

bok i Kemien von Berzelius, Th. III. (Stockholm 1818) *). *A* ist ein Cylinder von verzinntem Eisenblech, der unten am Boden mit einer Dille *B* und oben mit einem locker schliefsenden Deckel *C* versehen ist. Die Dille *B* dient zur Aufnahme der Gasentwicklungsröhre, und mufs so eingerichtet seyn, dafs man sie nöthigenfalls mit einem Kork verschliefsen kann. Der Deckel *C* hat in der Mitte ebenfalls eine Dille, über welche eine ausgedrückte Blase *D* festgebunden wird. Zur Aufnahme des genannten Natronsalzes dient eine Anzahl von Sieben, bestehend aus Eisenringen, über welche Leinwand ausgespannt ist. Diese Siebe werden, nachdem sie mit einer Lage von Natron bedeckt sind, in einem Gestelle *E* auf einander gesetzt und mit demselben in den Cylinder *A* gebracht, den man nun durch den Deckel *C* verschliefst und daselbst mit Mehlkleister luftdicht verklebt. Wenn nun Kohlensäure durch die Oeffnung *B* in den Apparat geleitet wird, schwillt die Blase *D* auf, und dient dazu, den Arbeiter auf den Gang des Prozesses aufmerksam zu machen, der, wenn sie zusammenfällt, allemal eine neue Portion Gas hineintreten lassen mufs, so lange, bis Nichts mehr absorbirt wird. — Wo man indefs Gelegenheit hat, das Bicarbonat in Brennereien zu bereiten, bedarf man dieses Apparates nicht, der übrigens, wie man sieht, sich auch leicht zur Anwendung eines verstärkten Drucks einrichten liefse. *P.*

*) Die Abtheilung, in welcher sich die Beschreibung dieses Apparates befindet, ist aus mehreren Gründen nicht in die deutsche Uebersetzung aufgenommen worden.

VII. *Ueber die Granitformation im östlichen Theil des Königreichs Sachsen; aus zwei Schreiben des Hrn. Professor Naumann an den Herausgeber.*

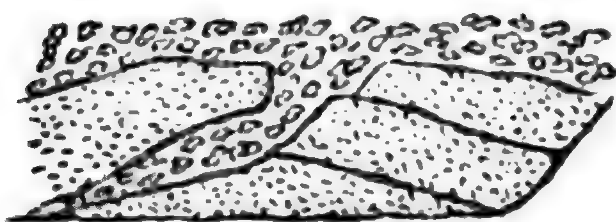
I.

Teplitz, 6. Sept. 1830.

— Ew. Wohlgeboren wollen mir gütigst erlauben, Ihnen vorläufig einige Beobachtungen mitzutheilen, welche ich über den Granit des Elbthales zwischen Meifsen und Schandau anzustellen Gelegenheit hatte, und welche die, aus den bekannten Erfahrungen von Weinböhla und Hohenstein gefolgerten Schlüsse über die Entstehung dieses Granites zu bestätigen scheinen.

Eine genaue Untersuchung der Kalkbrüche von Weinböhla lehrt, dafs sich die unter 12° bis 20° dem Granite zufallenden Plänerschichten zuletzt an einer steil abfallenden Begränzungsfläche des ersteren *abstofsen*, während sie zugleich von einer überhängenden Fortsetzung desselben überlagert sind. Bei Oberau läfst sich diese Ueberlagerung des Pläners fast ganz in ähnlicher Weise an einem tiefen Hohlwege beobachten. Allein schon bei Zscheila und Niederfehre findet das umgekehrte Verhältnifs, nämlich die bestimmteste Auflagerung von horizontalen Plänerschichten auf Granit statt. Der Nexus zwischen beiden Gesteinen ist jedoch durch mehrere Verflechtungen von Kalkstein und Granit angedeutet, die sich an beiden Orten beobachten lassen; unregelmäfsige Partieen und Adern eines harten Kalksteins voll grüner Körner, und mit den Versteinerungen des Pläners, finden sich hier und da in den festen Granit eingeknetet, ganz so wie bei Teplitz in den Porphyr. — Ein besonders interessanter Punkt ist die Schlucht von Niederwarta am linken Elbufer; im Dorfe selbst horizontaler Pläner; kaum

$\frac{1}{6}$ Stunde aufwärts heben sich die Schichten und zeigen 25° bis 30°, hundert Schritt weiter 70° bis 80° **Fallen**, verbunden mit auffallenden Zertrümmerungen; dicht dahinter steht der Granit an, in hohen steilen Bergen über das vorliegende Plänerterrain aufragend. — Die Pläner und Quadersandsteine sind jedoch auch, wie schon bei Meifsen, so auch weiterhin in grofsen Zügen ohne besondere Störung dem Granite aufgelagert. Der Plauensche Grund läfst unter andern die Verhältnisse dieser Auflagerung etwas genauer erkennen. In der, von dem ehemaligen Grassischen Pavillon aufsteigenden Schlucht sieht man horizontale Pläner- und Sandstein-Schichten auf Syenit liegen; zwischen beiden eine Art Conglomerat, gebildet durch Syenitklumpen, zwischen denen sich Sand- und Kalkstein-Masse hinzieht. Bei Coschitz findet sich sogar dasselbe Conglomerat *zwischen* Sandstein und sandigem Pläner; aber auch dicht dabei eine zerborstene Sandsteinschicht, zwischen deren Trümmer



es sich nach dem Syenite hinabzieht, der einige Fufs tiefer anstehend zu finden ist. Einknetungen von Kalkstein in festen Syenit sind übrigens bei der ersten Mühle über den Hegereiter, so wie bei Töltschen, recht schön zu beobachten.

Die nördliche Sandsteingränze in der sächsischen Schweitz bietet gleichfalls manche interessante Erscheinung dar. Bekannt sind die Verhältnisse bei Hohnstein; der dortige Kalkstein dürfte, seines fremdartigen Ansehens ungeachtet, doch nur Pläner seyn, der zufällig sehr reich an Ammoniten ist, dergleichen sich auch bei Strehla, Teplitz, besonders aber häufig bei Weinböhla, und ja sonst auch in der Kreide finden. Der Granit liegt über den ihm zufallenden Schichten des Kalk- und Sandsteines, und die Auflagerung ist hier in sehr grofsem Maafsstabe zu sehen, von der Tiefe des Polenzthales bis zur

Höhe der Stadt, fast ganz so, wie es Klipstein dargestellt hat. — In der Nähe von Rathewalde beobachtete ich am Fuſse des steilen Huttenberges zertrümmerte Sandsteinschichten von 50 und mehr Grad Fallen; derselbe Sandstein läſst sich in Blöcken bis zur halben Höhe des Berges verfolgen; dann ragt der Granit auf bis zum Gipfel. — In den Dittersbacher Sandsteinbrüchen fällt der Sandstein etwa 15°; der Berg selbst bildet einen der höchsten Punkte, und fällt nach dem in der Tiefe liegenden Granit hin ziemlich steil ab, an seinem Fuſse sieht man denselben Sandstein, nahe vor dem Granite, unter 30° einschieſsen. — Im Lichtenhainer und Ottendorfer Grunde ist ganz in der Tiefe die Gränze von Granit und Sandstein ziemlich gut entblöſst, 20 Schritte von dem Granite liegt der Sandstein noch horizontal. Je näher dem Granite, um so mehr heben sich die Schichten, oder vielmehr die Schichtentrümmer; denn gleichzeitig mit dem zunehmenden Fallen ist eine Zertrümmerung des Sandsteins zu beobachten, dessen Fragmente zuletzt 60° vom Granite wegfallen. Diese und andere Phänomene scheinen in der That der Ansicht nicht ungünstig, daſs der Granit des Elbthales *nach* der Bildung des Grünsandes und der Kreide *emporgestiegen,* und sich noch *während* seines Emporsteigens in einem *zähflüssigen Zustande* befand, weil sich ohne eine solche Nachgiebigkeit seiner Masse weder die Ueberlagerung des Kalkes und Sandsteines bei Weinböhla, Oberau und Hohenstein, noch die Verflechtungen der Granitsubstanz mit Adern und Partieen von Kalkstein erklären lassen.

II.

— Ich war schon einmal so frei, Sie mit einem Briefe zu behelligen, in welchem ich Ihnen mehrere Thatsachen mittheilte, welche mir für die geologische Beurtheilung der im östlichen Theile des Königreiches Sach-

sen verbreiteten Granitformation einiges Interesse zu haben schienen. Erlauben Sie mir jetzt, jenen Thatsachen noch einige Resultate beizufügen, welche sich an eine, bereits vom Prof. Hoffmann bekannt gemachte Beobachtung anschliefsen, und, mit ihr vereint, zur Berichtigung einer seit 20 Jahren fast allgemein adoptirten Ansicht beitragen dürften.

Gegen v. Raumer's Angabe einer immer gleichförmigen Auflagerung des Dohnaer Granites auf die Schiefer hat uns Hoffmann die wichtige Thatsache kennen gelehrt, dafs im Müglitzthale der Granit den dasigen senkrechten Schieferschichten theils angelagert ist, theils selbige durchschneidet und unterteuft*). Diese Beobachtung veranlafste mich zu einer etwas genaueren Untersuchung der Granitgränze in ihrer, etwa eine Meile langen Erstreckung von Ottendorf bis Röhrsdorf. Die Resultate dieser Untersuchung sind wesentlich folgende:

1) Die Schiefer haben längs der angegebenen Granitgränze durchaus kein bestimmtes nordöstliches Einschiefsen, sondern, bei verschiedenem Streichen, jedenfalls eine *senkrechte* oder doch *beinahe senkrechte* Stellung.

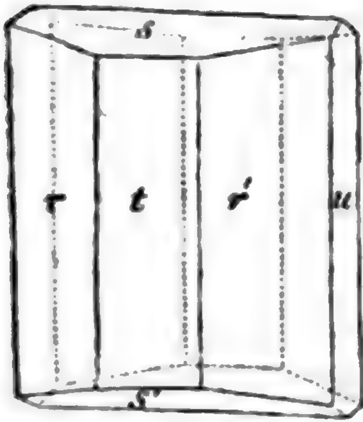
2) Die senkrechten oder sehr steilen Schieferschichten streichen der Granitgränze *nicht parallel*, sondern *schneiden* selbige in der angegebenen Erstreckung fast durchgängig unter Winkeln von 45 und mehreren Graden. Dieses Verhältnifs ist ganz besonders ausgezeichnet im Müglitzthale längs einer Linie von Kottewitz nach Bloschwitz zu beobachten.

3) Der Granit ist daher auch den Schiefern *durchaus nicht gleichförmig angelagert*, sondern vielmehr unregelmäfsig abweichend aufgelagert, indem die Schiefer in einer ganz regellos zerrissenen, nach dem Granit zu steil treppenförmig abfallenden Fläche endigen, über welcher sich der letztere ausbreitet. Dieses Verhältnifs ist sowohl im Müglitzthale, als auch im Pahregrunde zu beobachten.

*) Dies. Ann. Bd. 92. S. 535. *P.*

VIII. *Ueber die Krystallform des Columbins.*

Die Krystalle des Columbins gehören zum 1 und 1axigen Krystallisationssystem, und bilden geschobene 4seitige verticale Prismen *r*, die an den Enden mit einem horizontalen Prisma *s* begränzt sind, das den längeren Diagonalen des rechtwinkligen Querschnitts des verticalen Prisma's parallel geht. Die stumpfen und scharfen Seitenkanten des verticalen Prisma's sind durch die Flächen *t* und *u* grad abgestumpft. Auch finden sich noch die Flächen eines andern verticalen Prisma's als schmale Abstumpfungsflächen der Kanten zwischen *r* und *u*, die indeſs an den untersuchten Krystallen zu klein waren, um bestimmt werden zu können.



Die Neigung der Flächen

r	gegen	*r'*	beträgt	125° 30'
r	-	*t*	-	152 45
r'	-	*u*	-	117 15
s	-	*s'*	-	167 19
s	-	*t*	-	123 39½
s	-	*r*	-	119 31.

Die Flächen der Krystalle sind glatt und glänzend, und ihre Neigungen gegen einander gut zu messen. Die Krystalle sind auſserdem weiſs und durchsichtig, der Bruch ist muschlig; Spaltungsflächen habe ich nicht bemerkt.

Ich verdanke die Krystalle Hrn. Wittstock, der sie entdeckt und ihr chemisches Verhalten in diesem Bande der Annalen, S. 298., beschrieben hat.

Gustav Rose.

IX. *Beobachtungen über die Lichtentwicklung beim Zusammendrücken der Luft und des Sauerstoffgases; von Hrn. Thénard.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 181.)

Hr. Dessaignes, dem man zahlreiche Untersuchungen über die beim Zusammendrücken der Körper stattfindenden Erscheinungen verdankt, machte im Jahre 1811 bekannt *), dafs alle Körper, selbst die Gase, bei starker und plötzlicher Zusammendrückung leuchtend würden.

Zu andern Resultaten gelangte einige Zeit hernach Hr. Saissy, in Lyon, als er Hrn. Dessaignes's Versuche mit gasigen Körpern wiederholte. Beim Zusammendrücken derselben in einem pneumatischen Feuerzeuge sah er zwar, wie dieser geschickte Physiker, dafs Sauerstoffgas, Luft und Chlorgas leuchtend wurden; allein alle übrigen Gase blieben, selbst in dickster Finsternifs, lichtlos bei einem heftigen Stofse.

Ich habe das Journal nicht auffinden können, worin Hrn. Saissy's Versuche niedergelegt sind; indefs erinnere ich mich sehr wohl, dafs seine Resultate in dem Laboratorium von Berthollet, in Gegenwart aller Mitglieder der Societé d'Arcueil, beim Sauerstoff, bei der Luft, beim Wasserstoff, beim Stickstoff und bei der Kohlensäure mehrmals bestätigt worden sind. Sauerstoffgas entwickelte ein ziemlich lebhaftes Licht, Luft ein weniger merkliches; aber weder Stickstoff, noch Wasserstoffgas, noch Kohlensäure gaben den geringsten Lichtschein.

Diese Resultate wurden für sehr merkwürdig und im hohen Grade interessant gehalten; man glaubte, dafs sie einer besonderen Eigenschaft der Gase beizumessen seyen. Seitdem wurden diese Versuche als etwas aufser-

*) *Journ. de Physique, T. LXXIII. p.* 41.

ordentliches in den Vorlesungen gezeigt, in den Lehrbüchern beschrieben, und selbst von **Berzelius** in das seinige aufgenommen. Es war daher von Nutzen, die Ursache dieser Erscheinungen genau aufzusuchen.

Zunächst überzeugte ich mich aufs Neue, dafs das Leuchten im Dunkeln bei der Zusammendrückung wirklich nur dem Sauerstoff, der Luft und dem Chlor eigen sey. Als ich darauf erwog, dafs man sich zum Compriminiren der Gase in Röhren gewöhnlich lederner Stempel bedient, die mit einem vom Wasser nur schwer benetzt werdenden Fette getränkt sind, dachte ich, dafs das entwickelte Licht nur von plötzlicher Erzeugung von etwas Wasser oder Chlorwasserstoffsäure herrühre.

Dem zufolge liefs ich Stempel von Filz verfertigen, welche leicht vom Wasser benetzt werden, oder auch setzte ich auf den Lederstempel einen kleinen Metallcylinder, so dafs alle unmittelbare Berührung zwischen dem Leder und dem Gase aufgehoben wurden. Zuweilen nahm ich einen Stempel, der unten aus Leder, in der Mitte aus Filz, und oben, aber nur in geringer Ausdehnung, aus Messing bestand.

Die Röhren, welche ich anwandte, waren lang, sorgfältig kalibrirt, und oben durch einen wohl eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen *). Die Compression wurde, wie bei den gewöhnlichen Feuerzeugen, mit freier Hand und an einem möglichst dunklen Ort bewerkstelligt; sie war sehr stark und plötzlich. Hatte man, unter diesen Umständen, den Filz oder den Metallcylinder mit Wasser benetzt und die Glasröhre mit Kali gereinigt, so fand

*) Gesammtlänge des Cylinders 32 Centimeter; Länge des Glasstöpsels 4,5 Centimet., also Länge des leeren Cylinders 27,5 Centimeter. Sein innerer Durchmesser 1,32 Centimeter. Länge des Stempels 6 Centimeter. Der Stempel bestand aus: 1) einem untern Theil von Leder = 2,45 Centimeter; 2) einem mittleren von Filz = 2,45 Centimet., und 3) einem obern von Messing = 0,9 Centimeter. Unten am Stempel war wie gewöhnlich eine kleine Garnitur und zwar auch von Kupfer. Lauf des Stempels = 26,3 Centim.

niemals eine Lichtentwicklung statt; dagegen zeigte sich fast immer ein schwacher Schein, sobald der Filz nicht gut benetzt oder die Röhre schlecht gereinigt worden war.

Es war natürlich, diese Resultate mit den andern Erscheinungen der Zusammendrückung, z. B. der Entzündung von Feuerschwamm, Holz, Papier u. s. w, zu vergleichen. Es wurde daher oben auf dem Stempel, welcher sich in einen Cylinder von angefeuchtetem Filz oder von Messing endigte, ein Stück Papier angebracht. Diefs fing im Sauerstoffgas augenblicklich Feuer und verbrannte mit sehr lebhaftem Glanze. Mit Oel getränkt, brannte es noch leichter. Alle weifsen recht trocknen Holzsorten, und selbst das sehr harte Buchsbaumholz, entzündeten sich mit Lebhaftigkeit. Bei einem Versuche, wo der Cylinder mit einer Scheibe Buchsbaumholz bedeckt war, entzündete sich diese am Rande, obgleich kein anderer Körper da war, der die Entzündung hätte bedingen können. Einen sehr feinen Eisendraht zu verbrennen, versuchte ich jedoch vergebens.

Ich stellte auch ähnliche Versuche mit Chlor an, und beobachtete, dafs Papier, wenn es nur sehr wenig mit Oel getränkt war, glühend wurde, und dafs sich Chlorwasserstoffsäure dabei bildete. Nur gelingt es mit dem Papier nicht, eben so wenig wie mit dem Holze, wenn die Wirkung zu schwach oder zu langsam ist.

Ich versuchte hierauf, bei welcher Temperatur das Holz, unter verschiedenem Drucke, im Sauerstoffgas Feuer fangen möge. Ohne Zweifel war die Wärme die Hauptursache der Entzündung, allein der Druck konnte auch einen grofsen Einflufs hiebei ausüben. Es würde sogar in dieser Beziehung eine Reihe sehr wichtiger Versuche anzustellen seyn, was ich mir auch vorgenommen habe.

Ich fand, dafs es, unter dem atmosphärischen Druck, unmöglich sey, Tannenholz bei 350° C. im Sauerstoffgas zu entzünden; es färbte sich blofs dunkelbraun; allein,

unter dem Druck von 260 Centimet. fing es bei 252° C Feuer. Ich arbeitete mit einer kleinen gebogenen Glasglocke, die ich über Quecksilber mit Sauerstoffgas füllte. Der gebogene Theil, welcher das Holz enthielt, war in ein Quecksilberbad getaucht, das auf einem Ofen stand, und, wie man es sich leicht wird vorstellen, verband ich die Glocke mit einer sehr langen aufrecht gestellten Glasröhre vermittelst einer sehr starken und gut ausgewählten Kautschuckröhre, die an die Glocke und Röhre fest gebunden war. Der Druck wurde durch Einschütten von Quecksilber in die senkrechte Röhre erhalten, die Temperatur durch Erhitzen des Quecksilbades. Die lange Röhre würde man ohne Zweifel mit Vortheil durch eine kleine Compressionsmaschine ersetzen können, auch wäre es gut, für die Kautschuckröhre irgend einen Stellvertreter zu nehmen, da sie oft zerreifst.

Wie dem auch sey, soviel ist gewifs, dafs Tannenholz sich in Sauerstoffgas unter dem Druck von 260 Centimetern höchstens bei der Temperatur von 252° C. entzünden kann; ich sage höchstens, denn das Holz berührte das Glas nur in einigen Punkten, und das Gas besafs, wegen der Strömungen, die sich von den unteren in Quecksilber getauchten Theilen der Glocke zu der oberen in der Luft befindlichen Krümmung erheben mufsten, sicherlich nicht die Temperatur des Quecksilberbades. Auch bemerkt man, je nachdem die Glocke mehr oder weniger tief in das Quecksilber getaucht ist, und je nachdem das Holz mehr oder weniger in unmittelbarer Berührung mit dem Glase steht, dafs die Entzündung bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Drukken eintritt.

Um die Reihe der Versuche, welche ich mir vorgesetzt hatte, zu vervollständigen, blieb mir noch zu wissen übrig, ob Gase, wie Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff, durch eine starke und rasche Compression eine

solche Temperatur annehmen, dafs sich Holz in ihnen entzünden würde, wenn sie sich, wie der Sauerstoff, mit dessen Bestandtheilen verbinden könnten.

Zu dem Ende bediente ich mich des knallsauren Quecksilbers, welches bei 145° C. explodirt. Ich brachte eine sehr kleine Dosis desselben auf den Stempel, füllte die Röhre mit Kohlensäure; und richtete es so ein, dafs der Stempel in die Röhre gebracht werden konnte, ohne dafs Luft eintrat.

Das Knallpulver detonirte bei Compression des Gases plötzlich mit Lichtentwicklung. Dann vermischte ich es mit Sand in verschiedenen Verhältnissen, um Gemenge zu erhalten, die immer höhere und höhere Temperatur ertragen konnten. Diejenigen Gemenge, welche, auf Quecksilber erhitzt, bei 175°, 190° und 205° C. verpufften, verpufften auch eben so in dem mit Kohlensäure gefüllten Apparat, wenn man eine Compression ausübte. Dasselbe fand statt, wenn man die Kohlensäure durch Stickgas oder Wasserstoffgas ersetzte.

Ueber 205° hinaus konnte ich keine Versuche mit Gemengen von Knallsalz und Sand mehr machen, weil dann die Zersetzung des Pulvers, wegen der grofsen Beimengung von Sand, nicht mehr mit Lichtentwicklung geschah, und die Erscheinungen schwierig wahrzunehmen waren. Ich vermuthe indefs, dafs die Gemenge, welche sich erst bei 225° C. und darüber entzünden, auch in Wasserstoff, Kohlensäure und Stickgas Feuer fangen, wenn man diese Gase unter den von mir angegebenen Umständen einem starken Druck aussetzt.

Da nun die Holzsorten sich bei 252° C. und einem Druck von 260 Centimeter im Sauerstoffgas entzünden, so müssen sie offenbar auch in Sauerstoffgas Feuer fangen, wenn man dieses bei gewöhnlicher Temperatur stark comprimirt.

Wie man gesehen, wurde die Temperatur, bei welcher die Knallpulver sich zersetzten, dadurch bestimmt,

dafs ich dieselben auf mehr oder weniger erhitztes Quecksilber legte; auch hat man gesehen, dafs diese Pulver verpufften, im Moment als die Gase comprimirt, mithin plötzlich auf wenigstens eine Temperatur von 205° gebracht wurden.

Es war interessant, die Versuche mit denselben Pulvern in denselben Gasen unter dem gewöhnlichen Drucke zu wiederholen. Ich leitete daher einen Strom von Kohlensäuregas durch eine Glasröhre, gab ihm verschiedene Temperaturen, und brachte mehrere Knallpulvergemenge hinein, doch so, dafs sie nirgends die Röhre berührten. Alle erforderten hier zur augenblicklichen Entflammung eine weit höhere Temperatur, als auf dem Quecksilber. Die Gase müssen sich demnach bei der Compression weit über 205° C. erhitzen, um so mehr, als der Druck, den sie auf die Pulver ausüben, diesen ohne Zweifel Stabilität verleiht, und ein Theil der Wärme nothwendig fortgeführt wird, wie rasch auch der Versuch angestellt werden mag.

Die Hauptresultate aus diesen Versuchen sind demnach:

1) Kein Gas wird, bei Zusammendrückung in einem pneumatischen Feuerzeuge, aus sich selbst leuchtend.

2) Ein Gas, welches in einem Glasrohre aus freier Hand möglichst stark zusammengedrückt wird, gelangt auf eine weit über 205° C. liegende Temperatur. Knallpulver, welche sich erst bei 205° zersetzen, verpuffen plötzlich in Stickgas, Wasserstoffgas und Kohlensäuregas, bei starker und rascher Zusammendrückung.

3) Papier und Holz entzünden sich im stark comprimirt werdenden Sauerstoffgas, eben so ein mit Oel getränktes Papier in Chlorgas.

4) Es ist wohl nicht nöthig hinzuzufügen, dafs die Gase sich noch weit mehr erhitzen würden, wenn man sie noch viel stärker und plötzlicher zusammendrückt, als ich es gethan. Allein werden sie alsdann leuchtend?

Alles läfst glauben, dafs diefs nur bei einem sehr hohen Wärmegrad stattfinden würde.

X. *Vom Daseyn des Kupfers in Pflanzen und im Blut; von Hrn.* Sarzeau.

Bei Verfolgung der im J. 1817 vom Dr. Meifsner gemachten Entdeckung eines Kupfergehalts in mehreren Pflanzen, hat Hr. S. folgende Resultate erhalten. Ein Kilogramm

Graue Chinarinde	enthält	5	Milligrm.	Kupfer
Grüner Martinique-Kaffee	-	8	-	-
Goldgelber Bourbon-Kaffee	-	8	-	-
Kaffemark	-	8	-	-
Färberröthe	-	5	-	-
Weizen	-	4,7	-	-
Mehl	-	0,7	-	-
Kartoffel-Stärkmehl	-	0,0	-	-
Blut (im gewöhnl. Zustand)	-	1,0	-	höchstens

Hr. S. behandelte die Asche von wenigstens 500 Grm. dieser Substanzen mit Salpetersäure, sättigte die Lösung mit Ammoniak in Ueberschufs, und setzte erst Kaliumeisencyanür und dann eine schwache Säure in geringem Ueberschufs hinzu, wodurch nach 24 Stunden ein Niederschlag entstand, den er decantirte, mit Wasser im Platintiegel kochte und nach dem Erkalten, wo er sich gesetzt hatte, wieder decantirte und glühte. Den Rückstand kochte er mit verdünnter Schwefelsäure (?), übersättigte die Flüssigkeit mit Ammoniak, schied die Beimengungen durch's Filter ab, säuerte sie mit Schwefelsäure an, und steckte ein blankes Eisen hinein. Kaliumeisencyanür giebt, nach Hrn. S., noch 1 Milligrm. Kupfer in 1 Kilogrm. Wasser an; soll aber ein Niederschlag entstehen, mufs die Flüssigkeit eingedampft werden (*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 334.).

1829. December.			…g.	Nicolajew.	1829. December.			Petersburg.			Nicolajew.
19.	4h	13′	0′		20.	1h	13′	8°	6′	15″	
		33	5				33		6	0	mm.
		53	5	mm. 18,590			53		7	30	18,000
	5	13	0			2	13		7	45	
		33	0				33		8	0	
		53	0				53		6	30	17,940
	6	13	0			3	13		6	30	
		33	0				33		5	0	
		53	0	18,540			53		8	30	18,280
	7	13	5			4	13		3	45	
		33	0				33		4	15	
		53	5	18,753			53		2	20	18,205
	8	13	5			5	13		3	0	
		33	5				33		4	22	
		53	5	18,122			53		1	45	18,245
	9	13	0			6	13		1	30	
		33	0				33		0	30	
		53	0	17,757			53	7	57	30	18,320
	10	13	0			7	13		54	30	
		33	0				33		58	0	
		53	5	18,397			53	8	0	0	18,345
	11	13	5			8	13	7	56	15	
		33	0				33		57	0	
		53	5	17,790			53		57	0	18,395
Mitt.	12	13	5			9	13		58	45	
		33	5				33		59	40	
		53	0	17,762			53	8	1	15	18,310
	1	13	5			10	13		1	15	
		33	30				33		2	10	
		53	37	17,877			53		1	0	18,315
	2	20	5			11	13	7	58	0	
		33	30				33		57	10	
		53	5	18,055			53		57	0	18,420
	3	13	0			12	13		57	0	
		33	5								
		53	5	18,152							
	4	13	30								
		33	37								
		53	2	18,337							
	5	13	0								
		33	5								
		36	22	18,011							

…d Nicolajew.

Diese …wischen Petersburg und Nicolajew ungefähr 7′ beträgt und Nicolajew … 4h Morg. 20. Dec. hatte ich mich in der Zeit geirrt, und in Petersb…colajew zwischen die Petersburger Beobachtungen von x^h. 40′ und (x…

Die i… Mangel an einem Instrumente noch nicht bestimmen konnte. Ich ha…

Wenn… bachtungen von Nicolajew dagegen zeigt eine Zunahme der Millimeter-…

Bei d…

Kupffer.

sb.	Nicolaeff.		Kasan.		
on	Extr. N.	Extr. S.	Declinat. mm.	Therm. R.	Wetter.
	23,96 ?	21,99 ?	13,320	10,0	durchsichtige
	24,27	22,30	13,885	10,0	Wolken
	24,32	35	13,405	10,0	-
	37	41	13,305	9,5	-
	45	49	13,185	8,0	-
	48	53	13,190	6,7	-
	37	42	13,225	5,7	-
	11	15	13,325	5,0	-
	23,93	21,96	13,570	4,0	-
	81	85	13,745	3,0	-
	79	83	13,830	3,2	-
	79	82	13,775	4,0	-
	24,00	22,03	13,685	5,0	-
	7	10	13 595	6 0	-
	11	14	13,490	6,2	Schnee
	13	15	13,460	7,0	durchsichtige
	20	23	13,355	7,0	Wolken
	18	20	13,205	7,2	-
	20	24	13,370	7,5	-
	21	25	13,415	7,6	-
	26	29	13,395	7,8	bedeckt
	29	31	13,315	8,0	
	23	28	13,385	8,0	
	19	23	13,420	8,0	
	8	13	13,455	8,0	
	17	22	13,580	8,0	
	15	20	13,510	8,2	
	29	34	13,350	7,9	
	39	44	13,315	7,2	
	50	54	13,255	6,6	
	32	37	13,305	5,0	
	13	16	13,425	4,9	
	23,92	21,97	13,615	4,2	Schnee
	83	88	13,785	3,8	-
	75	79	13,835	3,6	-
	82	87	13,845	4,0	-
	96	22,01	13,765	5,0	-
	24,01	7	13,485	5,1	-
	7	11	13,665	5,6	-
	16	21	13,485	5,8	-
	12	18	13,330	5,8	-
	15	20	13,410	6,0	-
	16	21	13,425	6,0	-
	23	28	13,380	5,8	bedeckt
	24	29	13,375	5,5	-

ıeich, Pilz, Freiesleben, Gätschmann, v. Beust und Lindner;
imonoff und Schestakoff.

Freiberg.

Oscillation.	Declination.	
	Nonius.	Bogen.
mm.		
0,03	18,795	— 1° 14",0
0,02	18,71	— 2 27 ,9
0,02	18,65	— 3 20 ,0
0,02	18,58	— 4 20 ,9
	18,58	— 4 20 ,9
	18,56	— 4 38 ,3
	18,56	— 4 38 ,3
	18,51	— 5 21 ,8
	18,52	— 5 13 ,1
	18,50	— 5 30 ,4
	18,51	— 5 21 ,8
kleine	18,35	— 7 40 ,9
Pendel-	18,20	— 9 51 ,3
schw.	17,95	—13 28 ,7
	18,00	—12 45 ,2
	18,00	—12 45 ,2
	18,19	—10 0 ,0
	18,23	— 9 25 ,2
	18,15	—10 34 ,8
	17,96	—13 20 ,0
	17,85	—14 55 ,6
	17,87	—14 38 ,2
2)	17,63	—18 6 ,8
	17,85	—14 55 ,6
	17,74	—16 31 ,2
	17,75	—16 22 ,5
0,02	17,63	—18 6 ,8
0,04	17,98	—13 2 ,6
0,02	18,02	—12 27 ,8
0,02	18,14	—10 43 ,5
0,05	18,50	— 5 20 ,4
0,03	18,245	— 9 12 ,2
0,14	18,33	— 7 58 ,3
0,32	18,32	— 8 7 ,0
0,16	18,32	— 8 7 ,0
0,18	17,99	—12 53 ,9
0,07	17,835	—10 8 ,6

Die Beobachter waren in Freil
nkewitz.

nz zwischen Südpol und Nordp

Bürgerliche Zei 1830.		
5. Mai	6h	00
		20
		40
	7	00
		20
		40
	8	00
		20
		40
	9	00
		20
		40
	10	00
		20
		40
	11	00
		20
		40
Mittag	12	00
		20
		40
	1	00
		20
		40
	2	00
		20
		40
	3	00
		20
		40
	4	00
		20
		40
	5	00
		20
		40
	6	00
		20
		40

Freiberg.

20,0
won

Petersbur

Ex	g. Declination.		Petersburg. Declination.	Kasan.	Nicolajew. Declination.	
	ius.	Bogen.			Nord.	Süd.
23				mm.	mm.	mm.
24	5	— 3' 20",0	8° 42' 00"	13,555	23,30	21,84
24	9	— 2 45 ,2	42 00	585	30	84
	9	— 5 39 ,1	42 00	585	26	83
	2	— 9 33 ,9	42 15	565	24	75
	0	—12 45 ,2	42 00	605	30	86
	2	—13 54 ,7	40 15	575	31	86
	2	—12 27 ,8	32 30	645	59	22,15
23	9	—14 20 ,8	32 30	575	63	14
	6	—13 20 ,0	32 00	615	80	35
	7	—11 44 ,3	26 15	435	77	35
			22 30	195	24,00	52
24			23 00	275	06	61
	8	—11 35 ,6	24 45	12,825	23,96	51
	5	—16 22 ,5	17 15	805	24,03	60
	4	—16 31 ,2	9 00	545	16	72
	2	—21 9 ,3	4 45 [1])	475	23	76
			6 00			
			20 30	525		
			15 00 [2])			
			18 15			
			12 30			
			7 00			
			10 30			
			Grofse Unruhe, das Nordl. ist d. Unterg. nahe Unruhe. Mitt. d. Osc ungef. 17'00"			
			30' 00"			
2			16 15			
			15 30			
2						

1 um 12^h beginnt.

2 illationen so sehr zu, dafs am 6. Mai 0^h 15' Morg.
0 eder 0^h 17' Morg. 19,72 $+0° 12' 0,5$ 19,36—20,08,
n

, E.
off

Bürgerl. 183	Bürgerl. Zeit. 1830.		Declination.	Beobachter	Nico[lajeff] Declin. Nord.
					mm.
20. Juni	). Juni	4h	8° 23′ 00″	Lenz.	23,05
		5	23 45		175
		6	23 30		55
		7	23 15		55
		8	24 45		58
		9	26 45		55
		10	26 00 *)		415
		11	28 45		23
Mittag	Mittag	12	33 00	Tarkhanoff.	10
		1	34 00		02
		2	34 00		075
		3	33 15		15
		4	29 45		34
		5	28 45		43
		6	28 45		46
		7	27 00		47
		8	27 00		41
		9	27 00		46
		10	27 15		24
		11	26 30 **)	Kupffer.	26
		12	28 00		30
21. Juni	1. Juni	1	26 30		32
		2	26 30		29
		3	26 30		28
		4	24 00		17
		5	24 00	Lenz.	23
		6	25 30		32
		7	24 15		345
		8	23 15		405
		9	23 00		36
		10	23 50		20
		11	27 00	Tarkhanoff.	22,905
Mittag	Mittag	12	29 45		74
		1	30 30		695
		2	31 00		63
		3	31 20		70
		4	31 20		79
		5	31 30		91
		6	29 15	[Le]nz.	23,07
		7	28 30		08

— *) Temp. der Luft +8°,5, des Gesteins

Petersburg.				Nicolajew.		
Bürgerl. Zeit. 1830.		Declination.	Beobachter	Declination. Nord.	Declination. Süd.	Beobachter
				mm.	mm.	
6. Aug.	4h	6° 29′ 30″	Kupffer.	22,61	21,42	Knorre.
	5	30 15		66	46	
	6	26 45		74	54	
	7	25 30		785	595	
	8	25 45		78	59	
	9	27 45		61	42	
	10	31 30		46	27	
	11	34 30		27	08	
Mittag	12	40 15		02	20,83	
	1	41 15		21,93	735	
	2	41 30		86	655	
	3	40 00		98	78	
	4	37 30		22,21	21,01	Jaschkewitz.
	5	33 45	Lenz.	39	18	
	6	32 15		47	27	
	7	31 30		48	28	
	8	31 30		48	28	
	9	31 30		50	30	
	10	31 30		52	32	
	11	27 15	Kupffer.	65	45	
	12	29 00		63	43	
7. Aug.	1	27 15		66	45	
	2	27 00		66	46	Knorre.
	3	27 15		63	44	
	4	29 45	Lenz.	58	39	
	5	27 45		605	415	
	6	27 00		69	50	
	7	25 00		75	575	
	8	26 15		75	57	
	9	27 30		655	47	
	10	30 00		46	27	
	11	33 15	Kupffer.	275	09	
Mittag	12	39 00		10	20,91	
	1	41 30		21,94	75	
	2	42 45		88	68	Jaschkewitz.
	3	38 45		22,02	82	
	4	35 15		24	21,05	
	5	32 45	Lenz.	40	21	
	6	31 30		50	31	
	7	31 30		48	28	
	8	31 00		47	27	
	9	31 15		48	28	
	10	32 15	Kupffer.	50	30	
	11	31 50		52	33	
	12	31 45		22,52	21,33	
8. Aug.	1	35 00				
8. -	M. 8	21 45				
9. Aug.	1	39 45				

Bürgerliche Ze 1830.	Bürgerliche Zeit 1830.	Declination.	Aeufseres Therm. R.	Beobachter
		mm.		
4. Mai 4h 0	6. Aug. 4h 00'	13,240	+10°,8	Simonoff.
2	20	13,240	11 ,0	
4	40	13,200	11 ,0	
5 0	5 00	13,185	11 ,2	
2	20	13,185	11 ,5	
4	40	13,155	11 ,8	
6 0	6 00	13,110	12 ,6	
2	20	13,100	12 ,6	
4	40	13,025	13 ,7	
7 0	7 00	13,040	13 ,4	
2	20	12,950	13 ,2	
4	40	12,990	13 ,6	
8 0	8 00	12,920	14 ,7	
2	20	12,915	15 ,0	
4	40	12,915	15 ,8	
9 0	9 00	12,990	17 ,0	
2	20	13,040	17 ,3	
4	40	13,107	17 ,3	Schestakoff.
10 0	10 00	13,190	17 ,4	
2	20	13,265	18 ,0	
4	40	13 325	17 ,9	
11 0	11 00	13,400	17 ,6	
2	20	13,490	17 ,4	
4	40	13,590	18 ,0	Simonoff.
Mittag 12 0	Mittag 12 00	12,660	17 ,2	
2	20	13,650	18 ,0	
4	40	13,720	18 ,8	
1 0	1 00	13,770	18 ,0	
2	20	13,805	19 ,0	
4	40	13,850	19 ,5	
2 0	2 00	13,850	18 ,9	
2	20	13,840	18 ,9	
4	40	13,850	18 ,9	
3 0	3 00	13,805	18 ,5	
2	20	13,775	19 ,3	Schestakoff.
4	40	13,720	18 ,5	
4	4 00	13,665	18 ,0	
	20	13,600	17 ,7	
	40	13,525	17 ,0	
5	5 00	13,485	16 ,4	
	20	13,455	16 ,2	
	40	13,442	16 ,0	
6	6 00	13,402	16 ,3	
	20	13,402	15 ,6	
	40	13,402	15 ,0	
7	7 00	13,402	14 ,6	
	20	13,415	14 ,0	
	40	13,435	13 ,5	

*) Die K I. in Berlin angekommen, sie konnten daher ni
mit den übrig

n.

Bürgerlich 1830	etter.
4. Mai	eiter
	-
	-
	-
	-
	-
	l -
	-
	.
	l -
	-
	-
5. Mai	l -
Mittern.	-
	-
-	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-
	-

Bürgerliche Zeit. 1830.			Declination.	Aeufseres Therm. R.	Beobachter.	Wetter.
			mm			
6. Aug.	8h	00′	13,402	+13°,0	Simonoff.	Wolken
		20	13,380	12 ,0		-
		40	13,395	12 ,0		-
	9	00	13,380	12 ,0		-
		20	13,380	12 ,0		-
		40	13,380	12 ,3		-
	10	00	13,380	12 ,1		-
		20	13,380	11 ,9		-
		40	13,340	11 ,9		-
	11	00	13,340	11 ,6		-
		20	13,285	11 ,0		-
		40	13,280	10 ,4		-
7. Aug.	12	00	13,250	10 ,0		-
Mittern.		20	13,140	10 ,3		-
		40	13,140	10 ,6		-
	1	00	13,085	11 ,0		-
		20	13,180	11 ,0		-
		40	13,210	11 ,0		-
	2	00	13,170	11 ,0		-
		20	13,120	10 ,9		-
		40	13,120	10 ,9		-
	3	00	13,120	10 ,9		-
		20	13 135	10 ,9	Schestakoff.	-
		40	13,155	10 ,7		-
	4	00	13,150	10 ,5		-
		20	13,120	10 ,0		-
		40	13,125	9 ,6		-
	5	00	13,090	10 ,0		-
		20	13,165	11 ,5		-
		40	13,245	11 ,6		-
	6	00	13,185	12 ,0		-
		20	13,105	12 ,8		-
		40	13,095	12 ,6		-
	7	00	13,105	13 ,5		-
		20	13,075	14 ,4		-
		40	13,060	14 ,4		-
	8	00	13,035	14 ,5		-
		20	13,055	16 ,0		-
		40	13,075	17 ,5		-
	9	00	13,115	17 ,8		-
		20	13,125	17 ,7		-
		40	13,205	18 ,6	Simonoff.	-
	10	00	13,215	18 ,0		-
		20	13,285	16 ,7		-
		40	13,260	17 ,1		-
	11	00	13,395	17 ,2		-
		20	13,520	16 ,0		-
		40	13,600	15 ,6		-

Bürgerliche Zeit 1830.	
6. Mai Mittag	12h 00'
	20
	40
	1 00
	20
	40
	2 00
	20
	40
	3 00
	20
	40
	4 00
	20
	40
	5 00
	20
	40
	6 00
	20
	40
	7 00
	20
	40
	8 00
	20
	40
	9 00
	20
	40
	10 00
	20
	40
	11 00
	20
	40
	12 00
	20
	40
	15
	20

Bürgerliche Zeit. 1830.		Declination.	Aeufseres Therm. R.	Beobachter.	Wetter.
		mm.			
7. Aug. Mittag	12h 00'	13,720	+16°,0	Simonoff.	Wolken
	20	13,805	15,5		-
	40	13,890	17,0		-
	1 00	13,935	17,0		Regen
	20	13,970	16,5		-
	40	13,970	16,2		-
	2 00	13,965	16,0		-
	20	13,950	16,0		-
	40	13,945	16,1	Sche-stakoff.	-
	3 00	13,875	16,7		-
	20	13,805	17,9	Simonoff.	-
	40	13,690	17,0		-
	4 00	13,620	16,0		-
	20	13,565	16,0		-
	40	13,490	15,8		-
	5 00	13,435	15,5		-
	20	13,420	15,9		-
	40	13,390	16,0		-
	6 00	13,365	16,0		-
	20	13,365	15,7	Sche-stakoff.	-
	40	13,365	15,1		-
	7 00	13,395	15,1		-
	20	13,405	15,1	Simonoff.	-
	40	13,435	14,6		-
	8 00	13 435	14,1		-
	20	13,435	14,1		-
	40	13,435	14,5		-
	9 00	13,365	14,3		hellt sich
	20	13,365	14,2		auf
	40	13,365	13,4		-
	10 00	13,365	13,3		-
	20	13,395	13,0		wird hell
	40	13,385	12,0		-
	11 00	13,320	12,2	Schestakoff.	-
	20	13,320	12,0		-
	40	13,305	11,8		-
	12 00	13,285	11,7		-
	20	13,255	12,0		-
	40	13,245	11,9		-
	1 00	13,265	11,6		-
	20	13,265	11,1		-
	40	13,265	10,9		-
	2 00	13,265	10,3		-
	5	13,355			-

Tagen des Winters $18\frac{29}{30}$ beobachtet von Dove.

Bürgen	Oscillation.	Declination.		Declination.		Temp. F.	Witterun
		Süd.	Nord.	Mittel.	Bogen.		
19. Oc	0,1	15,095	12,28	13,688	+1′ 5″	15,2	hell
21. -	0,3	15,065	12,20	13,633	+0 15,3	20,0	bedeckt
24. -	1,0	15,177	12,33	13,754	+2 4,6	21,2	hell
26. -	0,2	15,050	12,27	13,660	+0 39,7	25,2	- cum
27. -	1,0	15,050	12,27	13,660	+0 39,7	23,0	dicht. Nebe
28. -	0,1	15,035	12,28	13,658	+0 37,9	24,9	bedeckt
29. -	0,05	14,935	12,22	13,578	−0 34,3	26,1	Schnee
30. -	0 05	15,194	12,40	13,797	+2 43,5	26,0	bedeckt
31. -	0,2	15,350	12,56	13,955	+5 6,2	27,5	-
1. No	0,1	14,855	12,16	13,508	−1 37,5	23,8	hell
2. -	-	15,290	12,48	13,885	+4 3	6,2	-
3. -	0,05	15,125	12,32	13,723	+1 36,6	7,8	dicht. Schn.
4. -	0,1	15,290	12,46	13,875	+3 53,9	4,2	Schnee
5. -	-	15,230	12,42	13,825	+3 8,8	6,0	vermischt
6. -	0,2	15,005	12,14	13,573	−0 38,8	15,0	bedeckt
7. -	0,1	15 065	12,32	13,693	+1 9,5	21	-
9. -	-	14,930	12,14	13,535	−1 13,1	24,2	-
10. -	0,5	14,855	12 04	13,448	−2 31,7	18,3	-
11. -	-	14,840	12,04	13,440	−2 32,9	27	-
12. -	0,1	14,795	11,95	13 373	−3 39,5	29,9	-
13. -	0,1	14,735	11,92	13,328	−4 20,1	32,6	Thauwetter
14. -	0,25	14,817	12 03	13,424	−2 53,4	24,5	bedeckt
15. -	-	14,930	12,15	13,540	−1 8,6	25	-
16. -	0,3	14,705	11,87	13,288	−4 56,2	23,7	-
17. -	0,2	14,960	12,16	13,060	−8 22,2	18,1	hell
18. -	0,4	14,810	12,06	13,485	−1 58,3	22	-
19. -	0,1	14,855	12,06	13,458	−2 22 7	31,2	-
20. -	0,3	14,735	11,85	13,293	−4 51,7	32,2	-
21. -	0,1	14,735	11,92	13,328	−4 20,1	28,2	Schnee
23. -	-	14,810	11,97	13,390	−3 24,1	25,3	bedeckt
24. -	0,05	14,877	12,08	13,479	−2 3,7	21	-
25. -	-	14,870	12,08	13,475	−2 7,3	21	hell
27. -	-	14,870	12,08	13,475	−2 7,3	16	bedeckt
1. Dec	0,1	14,825	11,97	13,398	−3 16,9	16,2	hell
4. -	0,1	15,155	12,33	13,243	−5 36,9	18,2	-
6. -	0,1	14,870	12,05	13,460	−2 20,9	16	-
7. -	0,1	15,155	12,28	13,718	+1 32,1	− 2	-
8. -	0,6	14,990	12,09	13,540	−1 8,6	+ 2	-

...iberg. Bogen.	Bemerkung.	Marmato in Columbien. 1828. Zeit.		Declination. Ost.
+1′ 9″,5				
+8 41 ,7				
−3 11 ,3	Osc.	2. Dec.	8h	6° 32′ 27″
−2 36 ,5				
3 54 ,8				
2 36 ,5				
19 ,2	Osc.		12	33 12
2 27 ,9	Osc.			
2 27 ,9				
0 52 ,2				
4 29 ,6	Osc.			
1 53 ,1				
2 27 ,9			6	32 27
2 45 ,2				
3 11 ,3				
3 11 ,3				
32 ,6				
2 53 ,9				
2 36 ,5				
−1 53 ,1				
		3. Dec.	9	32 27
− 10 ,9				
−0 34 ,8				
			12	36 21
+0 26 ,0				
−1 27 ,0				
			6	33 30

Freiberg.

E	Declination. Nonius. mm.	Declination. Bogentheile.	Beobachter.
24.	18,47	—0° 5′ 56″,5	Reich.
	18,32	—0 8 37 ,0	
	18,20	—0 9 51 ,0	
	18,20	—0 9 51 ,3	
	18,62	—0 3 46 ,1	
	18,84	—0 0 34 ,8	
M	18,95	+0 1 0 ,8	
	18,95	+0 1 0 ,8	
	19,03	+0 2 10 ,4	
	18,94	+0 0 52 ,1	
	18,60	—0 4 3 ,5	
	18,62	—0 3 46 ,1	
	18,62	—0 3 46 ,1	
	18,55	—0 4 47 ,0	
	18,49	—0 5 39 ,1	
	18,52	—0 5 13 ,1	
	18,50	—0 5 30 ,4	
	18,48	—0 5 47 ,8	
25. 1	18,45	—0 6 13 ,9	
	18,45	—0 6 13 ,9	
	18,44	—0 6 22 ,6	
	18,43	—0 6 31 ,3	
	18,41	—0 6 48 ,7	
	18,42	—0 6 40 ,0	
	18,40	—0 6 57 ,4	
	18,32	—0 8 7 ,0	
	18,23	—0 9 25 ,2	
	18,27	—0 8 50 ,4	
	18,38	—0 7 14 ,8	
	18,63	—0 3 37 ,4	
M	18,92	+0 0 34 ,7	
	19,06	+0 2 36 ,5	
	19,05	+0 2 27 ,8	
	18,90	+0 0 17 ,4	

Bürgerl. 182	Inneres Thermom.	Wetter.	Beobachter	Oscillat.	Declination. Nonius.	Declination. Bogentheile.	Thermometer R.	Beobachter
				mm.	mm.			
16. Apri		bedeckt	Poggendorff.	0,14	18,545	— 4′ 51″,4	+7°,9	Reich.
		-			18,47	5 56 ,5		
-		-			18,39	7 6 ,1		
		Regen			18,06	11 53 ,0		
		-			18,20	9 51 ,3		
-		-			18,24	9 16 ,5		
-	62°,0	-	Encke.		18,45	6 13 ,9		v. Wernsdorff.
Mittag	60 7	-			18,50	5 30 ,4		
	60 0	-			18,25	9 7 ,8		
	60 0	bedeckt		0,02	18,16	10 26 ,1		
	59 7	-			18,08	11 35 ,6		
	59 4	heiter			18,18	10 8 ,7		
	59 5	-			17,95	13 28 ,7	+8 ,2	
		windig	Dirichlet.		17,99	12 53 ,9		Pilz.
		-			17,91	14 3 ,4		
	61 5	Regen			17,97	13 11 ,3		
	62 4	-			18,23	9 25 ,2		
	61 3	-			18,62	— 3 46 ,1		
	61 4	s. windig			18,91	+ 0 26 ,0		
	61 2	heiter	Encke.		19,01	1 53 ,0	+8 ,0	Lindner.
	61 2	windig			19,02	2 1 ,7		
17. Apri	61 0	bedeckt		0,04	18,90	+ 0 17 ,4		
	61 0	bewölkt			18,67	— 3 2 ,6		
	61 5	-	Poggend.		18,52	5 13 ,1		
	61 2	heiter			18,47	5 56 ,5		
	62 0	-			18,44	6 22 ,6		Reich.
	61 5	-			18,35	7 40 ,9		
	61 0	-			18,24	9 16 ,5		
	60 8	bewölkt	…let, Weber, …ggendorff.		18,36	7 32 ,2		
		heiter			18,39	7 6 ,1		
	60 5	bewölkt			18,39	7 6 ,1		
	60 25	-			18,425	6 35 ,7		
	59 9	-			18,44	6 22 ,6		…ng.
	59 5	bedeckt			18,58	4 20 ,9		

Die Beobachtungen mit dem Zeichen : si…

Kasan. Beobacht. Simonoff.

…l. Zeit. …29.	Nonius. Nord.	Nonius. Süd.	Nonius. Mittel.	Barometer.	Therrm. Inneres C.°	Therrm. Aeufser. C.°	Wetter.
	mm.	mm.	mm.				
4h	13,71	13,68	13,695	751,83	21,8	20,2	bewölkt
5	13,63	13,61	13,620	751,93	20,0	19,9	-
6	13,58	13,56	13,570	751,98	21,3	20,3	-
7	13,59 :	13,57 :	13,580:	752,03	22,0	22,0	Sonnenschein
8	13,52	13,50	13,515	752,08	22,5	23,1	-
9	13,59	13,565	13,577	752,13	23,5	25,5	-
10	13,72	13,70	13,710	752,53	24,3	26,0	-
11	13,87	13,85	13,860	752,68	24,5	27,0	heiter, sehr
12	14,21	14,175	14,192	752,53	24,4	26,5	wenig Wolk.
1	14,455	14,435	14,445	752,28	24,5	27,7	-
2	14,545	14,510	14,527	752,28	24,5	27,0	-
3	14,40	14,36	14,380	751,83	24,5	27,0	-
4	14,23	14,19	14,210	751,78	25,0	26,7	-
5	13,02	13,98	14,000	751,78	24,5	25,5	-
6	13,85	13,82	13,835	751,73	24,3	24,5	-
7	13,81	13,79	13,800	751,83	23,2	23,5	-
8	13,84	13,81	13,825	752,13	23,1	21,8	heiter
9	13,91	13,87	13,890	752,13	21,8	21,0	-
10	13,92	13,88	13,900	752,08	21,0	20,3	-
11	13,88	13,83	13,855	752,08	21,0	19,0	-
12	13,86	13,82	13,840	752,28	29,5	18,0	-
1	13,90	13,85	13,875	752,18	19,2	16,0	-
2	13,80	13,75	13,775	752,18	18,7	16,0	-
3	13,79	13,72	13,755	752,18	18,0	15,0	-
4	13,76	13,71	13,735	752,58	17,5	15,0	-
5	13,71	13,64	13,675	752,63	17,5	15,5	-
6	13,62	13,60	13,610	752,83	17,5	16,5	-
7	13,61 :	13,56 :	13,585	753,13	18,9	17,5	durchsichtige
8	13,58	13,51	13,545	753,23	20,0	20,0	Wolken.
9	13,66	13,60	33,630	753,58	21,2	22.0	heiter
10	13,83	13,78	13,805	753,63	22,0	23,5	-
11	13,89	13,83	13,860	753,68	22,5	24,5	-
12	14,10	14,04	14,070	753,68	22,5	26,0	-
1	14,27	14,20	14,235	753,63	23,5	25,6	-
2	14,45	14,39	14,420	753,68	24,5	26,0	-
3	14,365	14,30	14,332	753,63	25,0	26,4	-
4	14,35 :	14,28	14,315	753,58	24,7	26,6	-
5	14,07	14,01	14,040	753,33	24,7	25,3	-
6	13,84	33,78	13,810	753,08	23,5	24,6	-
7	13,94	13,87	13,905	753,18	22,2	23,5	-
8	14,00	13,93	13,965	753,33	22.6	23,0	-
9	14,00	13,93	13,965	753,38	21,2	18,0	-
10				753,48	21,4	16,2	-
11	14,00	13,92	13,960	753,53	22,5	16,2	-
12	13,85	13,78	13,815	753,68	21,5	15,0	
1	13,78	13,72	13,750	753,68	22,5	14,0	
2	13,78	13,72	13,750	754,08	22,5	13,0	

Bürgerl. Z[eit] 1829.	b. Beobacht. Simonoff.				Nicolajew.		Petersburg.	
	Süd.	Mittel.	Aeufseres Therm. R.	Wetter.	Nonius.	Beobachter	Declination.	Beobachter
	mm.	mm.			mm.			
1. Oct.	12,72	12,780	+ 5°,5	heiter	22,3200	Die Beobachtungen sind v. den HH. Lenz u. Knorre angestellt, in einem Zelte neben der Sternwarte.	7° 30′ 0″	Die Beobachtungen sind von den HH. Kupffer u. Tarkheinoff angestellt, im physik. Cabinett d. Acad.
	12,68	12,750	4 ,0	-	22,3150		30 0	
	12,68	12,750	3 ,7	-	22,3800		28 20	
	12,57	12,645	5 ,5	bedeckt	22,5200		24 15	
	12,40	12,470	6 ,7	-	22,5900		23 52	
	12,42	12,490	8 ,0	-	22,5800		24 0	
	12,53	12,600	10 ,0	-	22,4250		25 30	
	12,68	12,740	13 ,0	vermischt	22,1650		28 15	
Mittag	12,87	12,935	12 ,0	-	21,9550		32 20	
	13,08	13,150	12 ,8	-	21,8500		34 45	
	13,11	13,180	12 ,5	-	21,8550		35 15	
	13,08	13,150	11 ,0	einige Wol	22,0235		33 30	
	12,91	12,980	11 ,0	ken.	22,2035		30 52	
	12,78	12,850	9 ,0	-	22,2800		29 47	
	12,81	12,880	7 ,0	-	22,2785		29 54	
	12,81	12,880	6 ,75	-	22,3100		28 45	
	12,76	12,840	6 ,0	-	22,3560		28 15	
	12,59	12,660	5 ,75	-	22,5300		22 0	
	12,45	12,525	5 ,25	-	22,4910		25 20	
	12,45	12,525	6 ,5	bedeckt	22,4590		26 30	
	12,63	12,705	6 ,5	wolkig	22,5565		23 50	
2. Oct.	12,49	12,560	6 ,5	-	22,4385		28 30	
	12,64	12,710	6 ,5	vermischt	22,3940		28 45	
	12,68	12,750	6 ,5		22,3950		28 15	
	12,68	12,750	7 ,0		22,4025		28 30	
	12,67	12,740	7 ,5		22,4125		28 45	
	12,65	12,720	8 ,0		22,4100		28 30	
	12,57	12,640	8 ,0		22,4250		26 30	
	12,49	12,550	9 ,0		22,6150		25 30	
	12,48	12,545	10 ,0		22,6175		24 45	
	12,50	12,570	12 ,0		22,4550		27 0	
	12,74	12,810	13 ,0		22,4825		33 0	
Mittag	13,04	13,095	13 ,5	einige Wol-	21,9050		36 45	
	13,15	13,210	14 ,7	ken.	21,7600		38 50	
	13,28	13,340	15 ,5	-	21,8635		37 30	
	13,17	13,230	15 ,5	Reg. Sonnsch.	22,0130		34 45	
	13,05	13,100	15 ,25	einige Wol-	22,1175		33 45	
	12,93	12,985	14 ,5	ken.	22,2515		31 30	
	12,85	12,910	13 ,3	heiter	22,3125		30 30	
	12,76	12,820	12 ,2	-	22,3850		29 45	
	12,75	12,810	10 ,2	-	22,3735		29 45	
	12,72	12,770	10 ,0	-	22,3965		28 10	
	12,70	12,760	9 ,5	-	22,6565		21 6	
	12,34	12,395	9 ,0	-	22,5000		27 45	
	12,60	12,660	9 ,0	-	22,5210		28 30	

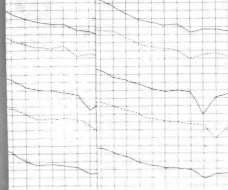
Kasan. Beobacht. Simonoff.

Bürgerl. Zeit. 1829.		Nonius. Nord	Süd	Mittel	Therm. R.	Wetter.
19. Dec.	4h	12,45	12,35	12,400	— 3°,5	bedeckt
	5	12,56	12,45	12,505	5 ,0	-
	6	12,54	12,43	12,485	5 ,5	-
	7	12,57	12,46	12,515	6 ,0	-
	8	12,72	12,62	12,670	6 ,0	-
	9	13,01	12,90	12,955	8 ,0	Schnee
	10	12,67	12,55	12,610	7 ,25	-
	11	12,64	12,52	12,580	7 ,5	-
Mittag	12	12,62	12,50	12,560	7 ,75	-
	1	12,71	12,59	12,650	7 ,5	-
	2	12,66	12,55	12,605	7 ,5	-
	3	12,29	12,17	12,230	7 ,5	bedeckt
	4	12,52	12,40	12,460	7 ,0	-
	5	12,18	12,06	12,120	7 ,0	-
	6	12,07	11,95	12,010	7 ,0	-
	7	11,78	11,67	11,725	6 ,5	-
	8	12,19	12,09	12,140	6 ,5	-
	9	11,84	11,74	11,790	6 ,5	-
	10	11,90	11,78	11,840	6 ,0	-
	11	11,83	11,71	11,770	6 ,25	-
	12	11,88	11,75	11,815	6 ,0	-
						-
20. Dec.	1	11,90	11,78	11,840	6 ,0	-
	2	12,12	12,00	12,060	6 ,0	-
	3	11,90	11,79	11,845	6 ,0	-
	4	12,06	11,95	12,005	5 ,5	-
						-
	5	13,15	13,04	13,095	5 ,75	-
	6	13,22	13,10	13,160	6 ,0	-
	7	12,72	12,61	12,665	6 ,0	-
	8	12,47	12,36	12,415	6 ,0	-
	9	13,00	12,87	12,935	5 ,0	-
	10	12,91	12,80	12,855	5 ,0	-
	11	12,73	12,62	12,675	5 ,0	-
Mittag	12	12,73	12,62	12,675	5 ,75	-
	1	12,62	12,50	12,560	6 ,5	-
	2	12,72	12,60	12,660	8 ,0	-
	3	12,48	12,37	12,425	7 ,5	-
	4	12,51	12,40	12,455	10 ,0	-
	5	12,32	12,20	12,260	13 ,0	-
	6	12,57	12,46	12,515	14 ,0	heit. am
	7	12,42	12,31	12,365	15 ,0	Horiz.
	8	12,24	12,14	12,190	15 ,5	Nebel
	9	12,24	12,13	12,185	16 ,25	heiter
	10	12,21	12,10	12,155	16 ,75	-
	11	12,46	12,35	12,405	17 ,0	-
	12	12,48	12,37	12,425	18 ,0	-

3 4 5 6 7 8 9 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

...ationen der Magne...

m 1 und 2 October 1...



Taf. III.

5 6 7 8 9 10 11 M. 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

830 während eines in Pete

0h 15'

Nordlicht in Petersburg

0h 40'

9 10 11 12 1 2 3

Fig. 3

ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, ACHTES STÜCK.

I. *Der See bei Salzungen und Einiges von Erderschütterungen in Thüringen;*

von K E. A. von Hoff.

(Hierzu Taf. IV.).

Nachrichten von gewissen Bewegungen, die man an einem See bei der kleinen Stadt *Salzungen*, zuweilen gleichzeitig mit Erderschütterungen entfernter Gegenden, wahrgenommen haben will, veranlaſsten mich vor einiger Zeit, nähere Aufklärung über diese Erscheinungen zu suchen. Was ich darüber auf möglichst sicherem Wege habe erfahren können, ist zwar nicht viel, doch vielleicht nicht ohne alles Interesse. Daher nehme ich keinen Anstand, solches hier mitzutheilen, und einige eigene Wahrnehmungen über die äuſsere Beschaffenheit des See's hinzuzuthun. Diese letzteren sind das Ergebniſs einer Besichtigung des See's, die ich in den letzten Tagen des verflossenen Mainonats vorgenommen habe.

Salzungen, bekannt durch ein uraltes Salzwerk, liegt auf dem linken Ufer der *Werra*, in dem Lande des Herzoglichen Hauses Sachsen-Meiningen. Die Stadt ist an eine kleine Anhöhe gebaut, die sich aus dem Thale der nördlich vorbeiflieſsenden Werra sanft gegen Süden er-

hebt. Der höchste Theil der eigentlichen Stadt, bei dem Abflusse des See's, liegt 20 bis 30 Fuſs über dem Spiegel des Flusses. Vielleicht 40 Fuſs höher liegt das Schloſs *Schnepfenburg* und noch eine kleine Vorstadt.

Die Felsart rings um die Stadt, und überhaupt zu beiden Seiten der Werra, von *Walldorf* bei *Meiningen* an, bis nach *Vach* u. s. w. hinab, ist — den von Alluvionen bedeckten Boden des Werrathales ausgenommen — der *bunte Sandstein*, aus welchem sich in Süden und Norden einzelne *Basaltkuppen* erheben. In Ost und Nordost, ungefähr 1 Meile von Salzungen, erhebt sich der Fuſs des Thüringer Waldes mit Felsarten älterer Formationen.

Südlich von der Stadt, also am hochliegenden Theile derselben, liegt der See. Die Gröſse seines Wasserspiegels wird verschieden angegeben; die wahrscheinlichsten Angaben aber bestimmen sie zu ungefähr 40 Meiningischen Acker Landes, d. i. 102500 Quadratmeter oder $10\frac{1}{4}$ Hectaren *). Dieser See liegt nicht, wie gewöhnlich See'n lie-

*) Ein Meiningischer Acker hält 160 Quadratruthen, die Ruthe zu 14 Nürnberger Fuſs, oder 1885,5 Duodecimal-Linien altes Pariser Maaſs. — Schultes (*Historisch statistische Beschreibung der gefürsteten Grafschaft Henneberg, Th.* I. *S.* 39.) giebt dem See einen Gehalt von 83 Acker. Dieses ist jedoch ein offenbarer Schreib- oder Druckfehler, der sehr wahrscheinlich aus der Angabe von 38 Acker entstanden ist. Letztere findet sich bei Juncker in seiner (nur in der Handschrift vorhandenen) Beschreibung dieser Grafschaft. Diese Handschrift ist, wie mir wohl bekannt ist, von Schultes benutzt worden, und ich selbst habe sie vor mir, da ich dieses schreibe. Sie rührt aus den ersten Jahren des achtzehnten Jahrhunderts her, und man findet das Nähere über diese Arbeit und über den Verfasser desselben in Schultes *diplomatischer Geschichte des gräfl. Hauses Henneberg, Th.* I. *Vorrede S.* XIII. — In der Beschreibung des Amtes Salzungen, die in der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts, auf Befehl des Herzogs Ernst des Frommen (zugleich mit den Beschreibungen aller diesem Fürsten unterworfenen Aemter), gefertigt worden ist, und die ich gleichfalls vor mir habe, wird der Flächeninhalt zu 60 Acker angegeben; doch heiſst es dabei ausdrücklich «einer

gen, in einem Thale, und wird auch nicht durch die Gewässer eines Thales genährt, sondern er liegt auf einer Anhöhe zwischen zwei flachen Thälern. Eines derselben befindet sich im Westen, und darin fliefst ein unbedeutender Bach, der *Armbach* genannt, durch die westliche Vorstadt von Salzungen der Werra zu. Oestlich und etwas weiter entfernt fliefst ein schon etwas stärkerer Bach, die *Sorge*, ebenfalls in die Werra. Dieser letztere wird noch durch einen aus dem Armbach abgehenden, und im Süden vom See vorüberfliefsenden Arm verstärkt; so dafs der See, auf einem von allen Seiten von Vertiefungen umgebenen flachen Hügel liegt. Die diesem Aufsatze beigefügte Zeichnung (Taf. IV.) macht diese Lage deutlich. Die Form der Wasserfläche ist nach einem in Juncker's Beschreibung befindlichen Grundrisse dargestellt, und die Zeichnung des umgebenden Terrains beruht auf meiner eigenen Anschauung.

Das eigentliche Wasserbecken ist von einer fast kreisrunden kesselförmigen Umwallung umgeben, welche im Innern von allen Seiten, die Nordseite ausgenommen, ziemlich steil emporsteigt, am höchsten Punkte in S. und SO. (*II* der Zeichnung) zu 80 bis 100, an der West- und Ostseite nur zu 30 bis 50 Fufs. An der Nordseite hingegen befindet sich in dieser hohen Umwallung eine 100 bis 150 Schritt offene Lücke, und auf dieser Strecke ist der See nur von einem 10 bis 12 Fufs hohen Rande eingefafst. Längs dieser Lücke treten mehrere Gebäude der Stadt bis in die Nähe von 40 bis 50 Schritt an den See heran, und dort (bei *F*) hat er seinen Abflufs, der durch die Stadt geht. Vom See abwärts, und zwar nach allen Seiten verflächt sich die Umwallung mehr oder weniger sanft gegen die obenerwähnten Thäler.

Unmittelbar neben der Lücke im Nordrande, an der

Sage nach.» Endlich giebt denselben Hr. Ludwig Bechstein auf $40\frac{7}{8}$ Acker an; s. *Allgem. Anzeiger der Deutschen.* 1828. *No.* 239.

Westseite (bei *C*), bildet die innere Seite der Umwallung eine 30 bis 40 Fuſs hohe, völlig senkrechte Felswand von horizontal-geschichtetem Sandstein; auf dieser steht das Schloſs Schnepfenburg. Weiter südlich führt ein steiler Weg aus dem oberen Theil der Vorstadt nach dem See hinab, und dort fällt diesem der Abfluſs eines auf der Höhe angelegten Brunnens zu, — der einzige Wasserzufluſs, den der See von auſsen erhält. Mit ungefähr gleicher Neigung, wie der erwähnte steile Weg, zieht sich, immer höher werdend, die Umwallung des See's nach Süden hin, und ihre innere Böschung fällt auf dieser Strecke ganz in den See hinein, ohne daſs am Ufer eine Fläche für einen Weg übrig bleibt, bis sie in Süden den höchsten Punkt erreicht. Dieser Strich wird der *Seeberg* genannt; sein höchster, südlicher Theil ist mit sehr freundlichen Anlagen geschmückt, von deren höheren Punkten man einer herrlichen Aussicht genieſst über den See, die Stadt, das Thal der Werra, bis zum Thüringer Walde u. s. w.

Am südlichsten Punkte sieht man wieder eine senkrechte Felswand von horizontal-geschichtetem Sandstein. Diese krümmt sich halbmondförmig um einen kleinen Kessel herum, der als ein Anhang des gröſseren Kessels des See's erscheint (*H*). Dieser kleinere Kreis ist ein Steinbruch, daher bleibt es ungewiſs, ob dort die senkrechte Felswand jemals bis an den See vorgetreten ist und seine natürliche Einfassung mit hat bilden helfen, oder ob dort die Wand vormals eben so schräg abgedacht gewesen ist, wie weiter westlich und östlich, und nur durch das Brechen der Steine in eine senkrechte verwandelt worden ist?

An der Ostseite des See's ist die Umwallung niedriger als in Süd und West, und zwischen ihrem Fuſse und dem See befindet sich ein breiter ebener Fahrweg.

Der fast kreisrunde Kessel oder Trichter, den die den See umgebende Anhöhe bildet, giebt der Gegend ein

eigenthümliches Ansehen. Man kann nicht anders als vermuthen, dafs diese ganze trichterförmige Vertiefung, und der See selbst, ihr Daseyn durch einen grofsen Erdfall erhalten haben. Nur See'n, die auf diese Weise entstanden sind, oder deren Entstehung man mit Wahrscheinlichkeit einem solchen Ereignisse zuschreiben kann, haben eine ähnliche Form. Man erkennt diese Gestalt z. B. an den wahrscheinlich aus eingesunkenen Vulcan-Kratern entstandenen See'n zwischen *Neapel* und *Pozzuoli*, wie *Agnano*, *Astroni*, *Porto Pavone* und *Averno*. Die Abbildungen, welche Hamilton in seinen *Campi phlegrei* von diesen See'n gegeben hat, zeigen viele Aehnlichkeit mit dem See von Salzungen, und zwar besonders die auf Taf. XXIX. gegebene Abbildung vom *Averner See*, der dem Salzunger sehr ähnlich ist, nur aber, wegen der bedeutenderen Höhe der Umwallung, einen minder heiteren Anblick gewährt, als dieser.

Die gröfste Tiefe des Sees wird von Junker auf 92 Fufs angegeben. Diese Tiefe soll er in der Nähe der Felswand unter dem Schlosse Schnepfenburg (bei *E*) auf einem Raume von 4 bis 5 Ackern haben; der übrige südlichere Theil des See's soll 18 bis 20 Fufs tief seyn.

Sein Wasserspiegel liegt 22 Fufs höher als der Spiegel der Werra bei mittlerem Wasserstande.

In dem Steinbruche am südlichen Ende des See's (*H*) befindet sich noch ein kleines Wasserbecken, welches die *Teufelsgrube*, auch *Teufelskaute* genannt wird. Wie es mir schien, liegt der Wasserspiegel desselben noch um etwas höher, als der des See's. Dieser Tümpfel war, nach Junker's Bericht, zu dessen Zeit 1 Acker grofs, und war im November 1586, 120 Fufs, hundert Jahre später aber nur 72 Fufs tief gefunden worden. Jetzt ist seine Tiefe wahrscheinlich noch geringer, da man ihn mit dem Schutte aus dem Steinbruch auszufüllen bemüht ist. Ohne Zweifel steht die Entstehung dieses kleineren Beckens mit der des See's in der engsten Verbindung. Die

grofse Tiefe des erstern genügt auch wohl, die oben angeregte Frage zu beantworten, ob die Felswand am Steinbruche natürlich oder künstlich sey? Der natürliche Erdfall hat dort die erste Veranlassung und Bequemlichkeit zur Anlage des Steinbruchs dargeboten.

Da der See von aufsen her keinen andern Zuflufs hat, als den Abfall von einem auf der westlichen Umwallung bestehenden Brunnen, und dagegen einen starken Abflufs, der auf die Werke der Saline geleitet ist, um dort die Räder zu treiben, so ergiebt sich von selbst, dafs er sein Wasser aus Quellen innerhalb seines Bekkens und auf seinem Grunde erhalten mufs. Diese Quellen sind salzhaltig; der Salzgehalt beträgt 3 bis 5 Grad in dem Wasser, das aus den tiefsten Stellen des See's entnommen wird. Es soll auch etwas Schwefelwasserstoff beigemischt enthalten *).

Zwischen dem See und der nördlich von der Stadt Salzungen vorbeifliefsenden *Werra* kann, bei der Lage seines Wasserspiegels und den übrigen Verhältnissen, wohl schwerlich eine Verbindung stattfinden. Eher kann man eine solche zwischen dem See und den *Salzbrunnen* voraussetzen, die zwischen dem See und der Werra liegen, und von denen die meisten mit dem ersten gleiches Niveau haben sollen. Drei dieser von Tage herein im bunten Sandstein stehenden Brunnen sind nur 18 Fufs tief, ein vierter besteht aus einem Bohrloche von 96 bis 100 Fufs Tiefe. Ich bedauere, dafs ich nicht habe erfahren können, in welcher Felsart das Tiefste dieses letztern steht.

Junker sagt: dafs das Wasser des See's jährlich im Frühling sich ganz grün färbe, dafs diese Erscheinung von den Anwohnern *das Blühen des See's* genannt werde, und dafs sie nur kurze Zeit dauere. Nach den von mir eingezogenen Erkundigungen findet diese Färbung des See's auch jetzt noch zu Ende des Mai oder Anfang des Junius

*) Dorfzeitung. 1830. No. 14.

statt, aber nicht in jedem Jahre. Sie soll sich immer fast plötzlich, oder doch in sehr kurzer Zeit entwickeln. Von dem Ausdruck «der See blühet» will aber in Salzungen jetzt Niemand mehr etwas wissen. Dem Grunde dieser Erscheinung hat man noch nicht näher nachgeforscht; indessen läfst der Umstand, dafs sie an eine gewisse Jahreszeit gebunden ist, einen vegetabilischen Procefs als die Ursache derselben vermuthen. Vielleicht liefern Pflanzen, die im See selbst wachsen, den färbenden Stoff. Wahrscheinlicher wenigstens ist dieses, als dafs er durch den Wind aus Waldungen in den See geführt werden sollte; denn theils befinden sich hierzu keine Waldungen nahe genug, theils würde man einen solchen von fern hergeführten Stoff nicht blofs im See, sondern auch in den Umgebungen desselben und in anderen Gegenden, wohin der Wind ihn führen könnte, wahrnehmen.

Ueber die aufserordentlichen Erscheinungen und Bewegungen, die man zu verschiedenen Zeiten im See wahrgenommen hat, finde ich folgende Nachrichten:

1.

Im Jahre 1670, im Winter, war der See auf einmal ganz blutroth gefärbt. Diese Nachricht giebt Junker in seiner mehr erwähnten Schrift. In Beziehung auf das von ihm angeführte Jahr aber setzt er hinzu: «wenn ich mich recht erinnere.» Da er bestimmt angiebt, dafs die Erscheinung im Winter wahrgenommen worden sey, so kann sie wohl kaum für die Folge eines vegetabilischen Processes angenommen werden, wie die Färbung des See's, die sich häufig im Mai und Junius ereignete.

2.

Am 1. November 1755, am Tage des grofsen Erdbebens von *Lissabon*, soll der See in auffallende Bewegung gerathen seyn. Diese Erscheinung hat Aufsehen gemacht, und es wird derselben in verschiedenen der vie-

len Schriften gedacht, die über jenes Erdbeben kurz nach demselben erschienen. Kant, in der seinigen *), sagt: Dafs das Wasser eines See's bei *Meiningen* an diesem Tage sich in verborgene Klüfte verlaufen habe, aber bald wieder gekommen sey. Da *Salzungen* nicht weit von Meiningen liegt und zu dem gleichnamigen Fürstenthum gehört, auch andere Nachrichten die Erscheinung von dem See bei Salzungen berichten, so ist wahrscheinlich, dafs auch Kant's Nachricht sich auf diesen See bezieht. Eine andere Schrift aus dieser Zeit **) erzählt, dafs *zur Zeit* des grofsen Erdbebens zu Lissabon (Tag und Stunde sind nicht angegeben) der Abflufs aus dem See, der das Rad des Gradirwerks treibt, sein Wasser verloren habe; dafs darauf das (folglich gesunkene) Wasser vom See mit Brausen und mit Schaum bedeckt wieder gestiegen sey, und zwar bis über seine Ufer. Schultes ***) sagt: Am 1. November 1755 sey das Wasser im See auf einmal mit fürchterlichem Getöse zurückgetreten, und seine Höhe habe in der Geschwindigkeit so abgenommen, dafs man am Ausflusse den trocknen Boden gesehen habe. Nach Verlauf weniger Minuten sey das Wasser wieder mit solcher Heftigkeit emporgestiegen, dafs es über den am Ausflusse befindlichen Rechen hingeschossen und der Stadt eine Ueberschwemmung gedroht habe. Ferner sey noch einige Minuten später ein zweiter brausender Rück-

*) Geschichte und Naturbeschreibung der merkwürdigsten Vorfälle des Erdbebens, welches an dem Ende des 1755sten Jahres einen grofsen Theil der Erde erschüttert hat, v. M. Imman. Kant. Königsberg. 1756. 4. S. 11.

**) Betrachtung über die Ursachen der Erdbeben und bisherigen Witterung, nebst einer historischen Erzählung von den Erdbeben und von den merkwürdigen Wasserbewegungen unserer Zeiten. Leipzig. 1756. 8. S. 100.

***) Historische statist. Beschreibung der gefürst. Grafschaft Henneberg. Th. I. S. 39. — Er citirt *Acta Historico ecclesiastica*, oder Nachrichten von den neuesten Kirchengeschichten. (Weimar.) Bd. 20. S. 274.

gang des Wassers, und dieses abwechselnde Sinken und Anschwellen des See's überhaupt in einer Viertelstunde dreimal erfolgt. Diese Begebenheit, die man sich mit dem Erdbeben in Lissabon in Verbindung gedacht habe, hatte das Ausschreiben eines aufserordentlichen Bufstages in dem Meiningischen Lande veranlafst. Aus dieser Erzählung von Schultes ist das geschöpft, was Hoff und Jacobs in die Beschreibung des Thüringer Waldes Th. I. S. 65. aufgenommen haben. Woher aber Schultes diese so ausführliche Beschreibung des Phänomens erhalten haben mag, ist mir unbekannt; vermuthlich aus mündlichen, überladenen und vielleicht nicht ganz treu im Gedächtnifs behaltenen Traditionen. In der von ihm angeführten Quelle wenigstens steht von diesem Allen, ja von dem Phänomen selbst, nicht ein Wort. Sie enthält blofs die Herzogliche Verordnung wegen des Bufstages, und in dieser wird als Motiv nur im allgemeinen die Erscheinung von Erdbeben in mehreren Ländern und *auch im deutschen Vaterlande* angegeben.

Im *Allgemeinen Anzeiger* 1828, No. 20. S. 206., wird die Erscheinung vom 1. Nov. 1755 auf folgende Art beschrieben. Das Wasser bildete nach der Mitte des See's zu einen trichterförmigen Wirbel, und trat von dem Ufer zurück; bald darauf sprudelte es mit lautem Getöse wieder empor; entwurzeltes Schilf und schmutziger Schaum bedeckten die Wasserfläche, zugleich wurden Erdstöfse fühlbar und der Thürmer stürmte. Dieses berichtet ein Bewohner von Salzungen, *H. Ludwig Bechstein*, nach der Erzählung «eines würdigen Greises, der gewifs Glauben verdiente, und der als Knabe Zeuge der Begebenheit gewesen war.» Aus der *Dorfzeitung* 1830, No. 46., mufs man schliefsen, dafs dieser Zeuge der im Jahre 1826 im 84sten Lebensjahre gestorbene Rector Schwerdt gewesen ist.

In demselben Stücke der Dorfzeitung wird noch ein anderer Zeuge angeführt, aus dessen Munde wenigstens

Aeltern jetzt lebender Personen die Beschreibung des Phänomens vernommen haben: — Ein Musicus Namens Volkert, dessen Wohnung, dem See ganz nahe, den Blick auf denselben gewährte, und der die Bewegungen des Wassers, *bei hellem Mondschein*, aus seinem Fenster deutlich gesehen haben soll.

Ich habe versucht, mir über die Einzelnheiten der Erscheinung vom 1. November 1755 nähere und zuverlässigere Nachrichten zu verschaffen. Doch meine Nachforschungen bei mehreren unterrichteten und einsichtsvollen Männern in Salzungen und Meiningen, und meine Versuche, amtliche Nachrichten darüber aus dortigen Archiven zu erhalten, sind vergeblich gewesen. Die Archive zu Salzungen sind durch einen Brand, der im Jahre 1786 fast die ganze Stadt einäscherte, zum gröfsten Theile zerstört worden. Alle oben mitgetheilten Nachrichten über den Gang der Erscheinungen sind unbefriedigend, zum Theil unwahrscheinlich, und zum Theil offenbar unwahr. Schon über die Stunde, in welcher sie sich zeigte, herrscht Ungewifsheit. Einige Nachrichten sagen, es sey in *Einer* Stunde mit dem Erdbeben zu Lissabon geschehen; dieses erfolgte 9 Uhr 50 Minuten Morgens (Lissaboner Zeit). Wenn es gegründet ist, dafs die ganze Stadt Salzungen darüber in Unruhe gerathen ist, dafs die Sturmglocke gezogen worden ist, dafs man die dreimalige, und zwar in Zeit von nur Einer Viertelstunde beendigte Bewegung des See's so genau beobachtet haben will, so mufs man allerdings glauben, dafs die Erscheinung sich wenigstens am hellen Tage ereignet hat; denn nur sehr wenige Häuser des Städtchens liegen so nahe bei dem See, dafs man aus denselben, zu einer Zeit, in welcher die ganze Einwohnerschaft in ihre Häuser zurückgezogen zu seyn pflegt (wie in einer Novembernacht), irgend eine Bewegung im See hätte bemerken, oder gar von Anfang bis zu Ende beobachten können.

Nun erzählt aber gerade derjenige Augenzeuge, von

dem der umständlichste Bericht über die Erscheinung herrührt — Volkert — (Dorfzeit. No. 46.): die Begebenheit habe sich ereignet kurz darauf, nachdem er zu Bette gegangen sey, und er sey durch ein Geräusch veranlafst worden, aufzustehen und an sein Fenster zu gehen, von welchem aus er, *bei hellem Mondschein,* Alles beobachtet habe. Diese Aussage ist mehr als verdächtig. Ich habe mir das Haus und die Fenster zeigen lassen, aus welchen Volkert diese Wahrnehmung gemacht haben soll. Das Haus liegt nicht unter funfzig Schritt vom nördlichen Ufer des See's entfernt, und die helleste Vollmondsnacht würde erforderlich gewesen seyn, um aus diesen Fenstern irgend eine Bewegung im See, oder gar einen aus seinem Grunde vorragenden Felsen erkennen zu können. Im Jahre 1755 aber fiel der *Neumond* auf den 4. November; wie ist es daher zu glauben, dafs in einer Novembernacht, drei oder vier Tage vor dem Neumond, da nur bei unbewölktem Himmel in den frühesten Morgenstunden eine sehr kleine Mondsichel sichtbar gewesen seyn konnte, eine solche Wahrnehmung aus der Ferne hätte gemacht werden können!

Der eigentliche Hergang bei dieser Erscheinung bleibt daher, meines Erachtens, noch immer ungewifs; indessen ganz bezweifeln möchte ich sie doch nicht, da das Gerücht davon allgemein als wahr angenommen gewesen zu seyn scheint, und sich mehrere gleichzeitige Zeugen dafür, aber kein einziger gleichzeitiger Widerleger dagegen erklärt haben. Dieser Umstand mufs einigen historischen Glauben begründen. Als thatsächlich scheint man annehmen zu dürfen: dafs am 1. November 1755 im See bei Salzungen eine ungewöhnliche Wasserbewegung statt gefunden hat. Die bewahrheiteten Umstände dabei dürfen seyn: 1) Ein plötzliches Sinken des Wasserspiegels, wodurch der Abflufsgraben von Wasser geleert, und das davon getriebene Rad des Gradirwerks zum Stillestehen gebracht worden ist; 2) eine Wiederkehr des gesunkenen

Wassers mit Geräusch; 3) die Bedeckung des wieder gestiegenen Wassers mit entwurzelten Wasser-Pflanzen, Schaum u. dergl. — Ungewifs bleiben: die Anzahl der Wiederholungen dieses Phänomens, die Wahrnehmungen, die man auf dem Grunde des See's gemacht haben will, und die Tageszeit.

3.

«Am 13. December 1827, in den Nachmittagsstunden, gingen zwei Dienstmädchen von Salzungen zu dem nahe an dem nördlichen Ufer des See's gelegenen sogenannten Seebrunnen, um daselbst Wasser zu holen. Als sie auf dem schmalen Pfade zwischen dem See und der das Ufer an dieser Seite begränzenden Felswand (zwischen *C* und *E*) hingingen, wurden sie durch ein plötzliches und starkes Geräusch, das sich in der Mitte des See's wahrnehmen liefs, erschreckt. Es war, nach ihrer Angabe, als ob ein grofser Stein in das Wasser geworfen worden wäre, und sie bemerkten eine wogende Bewegung des Wassers. Beide eilten, aus der Nähe des See's zu kommen, und schlugen aus Furcht einen andern Rückweg ein *).»

4.

«Nach lange anhaltender, unbeständiger und regnerischer Witterung, und nachdem es noch am 16. August 1828 fast den ganzen Tag geregnet hatte, auch in der Nacht vom 15. zum 16. heftig gestürmt, war der 17. (Sonntag) sehr angenehm, und dem heitern Tage folgte ein noch schönerer Abend. Der Himmel war beinahe ganz wolkenfrei, die Luft warm, und der See spiegelglatt, von keinem Lüftchen bewegt. Die romantisch schönen Umgebungen des See's, verbunden mit mehreren geschmack-

*) Ludwig Bechstein im Allgem. Anzeiger 1828. No. 20. S. 205. und Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre. Bd. 13. S. 70.

vollen Anlagen, sind an heiteren Sommerabenden immer von vielen Spaziergängern belebt, und so wurde denn, zuerst von Einzelnen, dann von Mehreren, um 7 Uhr, dicht am nördlichen See-Ufer, gleich da, wo man zur Seepforte heraustritt, eine auffallende Bewegung des Wassers bemerkt, die bald Hunderte von Zuschauern längs dem Ufer versammelte. Man gewahrte ein ziemlich heftiges Aufsprudeln, das aber in seiner ganzen Stärke, wo es dem Kochen der Soole in einer Salzpfanne glich, nicht lange anhielt; dann war es nur ein sanftes Emporquellen, welches bald stärker, bald schwächer in einem Umkreise von 12 bis 18 Schritten an verschiedenen Stellen nahe dem Ufer sich zeigte, bald kommend, bald verschwindend, bald in einzelnen Luftblasen, die aus der Tiefe stiegen, sich versichtbarend. In einer Entfernung von etwa 50, und in einer von etwa 100 Schritten in den See hinein sah man Stellen, wo dieselbe Erscheinung statt fand, und zwar so, daſs die Wallung heftiger an diesen Stellen wurde, wenn sie am Ufer nachlieſs, und umgekehrt; jedoch ohne regelmäſsiges Zeitmaaſs. Unzähliche Luftblasen platzten auf der Oberfläche, daſs es in einiger Entfernung schien, als regne es auf dem See. Schmutziger Schaum und Holzfragmente von vielem dort in den See geworfenen Schutt schwammen auf der Oberfläche.»

«Nachdem diese Erscheinung schon über eine halbe Stunde gedauert hatte, bestiegen der Rathsmeister und Apotheker Brückner und ich eine Gondel und fuhren, da die Wallung am Ufer ziemlich nachgelassen hatte, nach der Stelle des See's, wo sie sich etwas stärker noch zeigte. Das Thermometer in die Oberfläche des Wassers gehalten, zeigte +17° R. Wir befestigten eine Glasflasche mit einem Gewicht an Bindfaden, an deren Stöpsel ein zweiter Bindfaden gebunden war, und lieſsen sie in die Tiefe hinunter. Wie sie den Grund erreicht hatte, wurde mittelst des Fadens der Stöpsel herausgezogen, damit sie sich unten fülle. Das Ufer senkt sich an dieser Stelle

jäh abschüssig hinab, und wir fanden eine Tiefe von 80 Fufs. Das heraufgezogene Wasser hielt nur 10° Wärme, schmeckte sehr salzig und roch aufserordentlich stark hydrothionsauer. Bei einer nachherigen Prüfung ergab sich, dafs es dieselben Bestandtheile enthielt, wie der Salzbrunnen in der Stadt. Es bleibe jedoch nicht unbemerkt, dafs das auch später auf diese Weise heraufgeholte Wasser die gleiche Eigenschaft zeigte, und diese wohl nicht durch das Ereignifs erhielt; denn es ist bekannt, dafs der See mehrere Salzquellen enthält. Während dieses Vorgangs auf einem kleinen Theil des See's behielt die übrige Fläche desselben ihre Spiegelglätte, die nur zuweilen ein leiser Lufthauch überwehete, und gab die Uferbilder, die im Wiederschein eines reinen Abendroths erglüheten, mit aller der Schönheit zurück, die der freundlichen Umgebung so eigenthümlich ist. Ganz verschwunden ist die Erscheinung bis heute (23. Aug.) noch nicht *).»

5.

«Am 7. Januar 1830, nach 9 Uhr Morgens, wurde bemerkt, dafs ungefähr 5 Fufs vom Ufer des See's ab die zwei Fufs dicke Eisdecke desselben durchbrochen war, und dafs aus der etwa zwei Quadratfufs grofsen Oeffnung das Wasser dergestalt aufwallte, dafs der auf dem Eise liegende Schnee ganz durchnäfst wurde. Man fand, dafs das Aufwallen des Wassers an derselben Stelle und auch ziemlich in derselben Art statt fand, wie man schon früher beobachtet hatte; nämlich, dafs von Zeit zu Zeit eine Wassersäule von etwa drei Zoll Höhe und Durchmesser über die Oberfläche des Sees emporstieg. Die Unterbrechungen waren von verschiedener Dauer, so auch die Aufwallungen selbst. Das an der betreffenden Stelle mittelst Hebers ausgehobene Wasser hatte keinen Beigeschmack oder Geruch, auch keinen andern Wärmegrad,

*) Ludwig Bechstein im Allgemeinen Anzeiger 1828. No. 239. S. 2649.

als das Wasser auf der Oberfläche des See's; jedoch waren die defsfallsigen Untersuchungen der vielen Hindernisse wegen nur unvollkommen. Man bemerkte ferner, dafs die Wassersäule unter dem Eise hervorkam, und um die Stelle des Entstehens derselben genau zu suchen, wurde das Eis auf mehreren Stellen in einiger Entfernung von der erstgebildeten Oeffnung aufgehauen, und man kam endlich an eine Stelle, wo sich die Wassersäule senkrecht zu erheben schien. Zugleich war diese letztere auch bedeutend stärker geworden, so dafs sie zuweilen vielleicht einen halben Fufs Höhe und Durchmesser erlangte. Nachmittags wurde bemerkt, dafs an mehreren anderen Stellen des See's, und zwar einige hundert Fufs von der ersten Oeffnung, noch drei andere sich gebildet hatten, aus denen ebenfalls das Wasser, jedoch nicht in der obenbeschriebenen Stärke, emporwallte. Ja man hat sogar mit angesehen, wie das Wasser so an das Eis angestofsen hat, dafs dieses immer dünner und endlich vom Strahl durchbrochen wurde, mit einer Kraftäufserung, die nicht unbedeutend gewesen seyn soll. Diese Bewegungen im See haben bis spät in die Nacht fortgedauert, ohne dafs man eine Abnahme in denselben hätte bemerken können. Auch am 8. Januar wurden noch solche Bewegungen, jedoch viel schwächer und nach weit längeren Unterbrechungen, und auch nur an *Einer* Stelle wahrgenommen *).»

Es ist bemerkenswerth, dafs gerade um dieselbe Zeit, als am 7. Januar das Aufbrausen im See bei Salzungen erfolgte, in dem nicht viel über 1 Meile davon entfernten See bei *Breitungen*, eine ungeheure Menge Fische (mehrere hundert Centner) plötzlich in dem eisfreien Punkte des See's zusammenströmten, und dort in dieser unerhörten Menge gefangen wurden. Diese Nachricht ist mir von einem zuverläfsigen Freunde mitgetheilt worden, der in der Nähe von Breitungen ein Landgut besitzt.

*) Dorfzeitung 1830. No. 14. S. 53.

6.

Aufser den hier einzeln angemerkten Fällen, sollen auch zu anderen Zeiten auf dem See besondere Erscheinungen, als laute gewaltige Schläge an die Eisdecke, das in die Höhefliegen von Eisschollen, plötzliches Aufwallen des Wassers an einzelnen Stellen, wahrgenommen worden seyn, wenn auch selten und ohne dafs sie zur allgemeinen Kenntnifs gekommen sind *).

Diese eigenthümlichen Bewegungen des See's, für die sich keine äufserlich wahrnehmbare Veranlassung findet, verdienen als eine merkwürdige Naturerscheinung schon an sich alle Aufmerksamkeit. Sie haben dieselbe aber besonders dadurch erregt, dafs die bis jetzt als die heftigste Bewegung dieser Art bekannte Erscheinung vom 1. November 1755 mit der sehr verbreiteten Erdbewegung zusammentraf, die an dem genannten Tage Lissabon zerstörte, und an vielen von dieser Stadt sehr weit entfernten Punkten Europa's, und selbst hie und da in Deutschland empfunden wurde. Auffallen mufs es in der That, dafs auch am 13. December 1827, als ebenfalls in Lissabon Vormittags Erdstöfse empfunden worden waren, der See bei Salzungen Nachmittags wieder in ungewöhnliche Bewegung versetzt wurde.

Für die drei anderen oben angeführten Erscheinungen habe ich in meiner ziemlich reichhaltigen Sammlung von Nachrichten über Erdbeben und dergl. keine gleichzeitigen ähnlichen Phänomene aus andern Gegenden, wenigstens keine von der Art auffinden können, welche man ohne Zwang mit den Bewegungen unsers See's in Beziehung bringen könnte. Die Erscheinung vom Jahre 1670, wo, dem Berichte zufolge, der See nicht bewegt, sondern nur

*) Allgem. Anzeiger 1828. No. 20. S. 206.

nur roth gefärbt wurde, läfst sich schon um defswillen nicht gut mit anderen Erscheinungen in Beziehung bringen, weil der Erzähler selbst über das Jahr ungewifs ist. Uebrigens haben sich im Jahre 1670 wirklich einige Erderschütterungen ereignet; im Januar in *Liefland*, und am 7. Julius zu *Innsbruck* und *Hall* in *Tyrol*, und schwächer in *Nürnberg*. Zu den Bewegungen, die man vom 17. bis 23. Aug. 1828 im See wahrgenommen hat, finde ich auch keine Parallelfälle von anderen Orten. Es dürfte leicht ein Lächeln erregen, wenn ich die Erderschütterungen damit in Beziehung setzen wollte, die in demselben Monate am 6., 7., 8., 9. und 14. in der Nähe des *Caspischen Meeres*, am 10. und 14. in *Chili* und am 13. in *Belgien* erfolgten. Eher liefse sich zu den Bewegungen vom 7. und 8. Januar 1830 ein Parallelfall in einer nicht sehr entfernten Gegend finden; da am 8. zu *Waldheim* in *Sachsen*, auf beiden Ufern der *Tschopa*, ein leichter Erdstofs von unterirdischem Getöse begleitet empfunden worden ist.

Man hat die Erscheinung im See, am Tage des Erdbebens von Lissabon, dadurch erklären wollen, dafs man annahm, dieser See stehe unmittelbar mit dem Meere in Verbindung. Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs man mit dieser Erklärung nicht ausreiche. Ein Landsee, dessen Spiegel sechs bis siebenhundert Fufs höher liegt als der Spiegel des Meeres kann schwerlich in einer solchen Verbindung mit diesem stehen, dafs sie sich ihre Bewegungen mittheilen können.

Die Wahrnehmungen, die man in neuerer Zeit über Erdbeben und vulcanische Wirkungen gemacht hat, und die, wenngleich noch hypothetischen Folgerungen, die man daraus abgeleitet hat, zeigen einen andern Weg, wonicht zu vollständiger Erklärung der Erscheinungen im Salzunger See, doch zu Hinweisung auf den letzten Theil eines unterirdischen Processes der sie muthmafslich hervorbringt.

Es wird durch zahlreiche Wahrnehmungen bestätigt,

dafs die Erschütterungen der Erde, und die Aeufserungen der vulcanischen Kräfte in gewissen, oft sehr langgedehnten, linearen Richtungen erfolgen, und dafs auf diesen langen Linien einzelne, oft sehr fern von einander liegende Punkte die Bewegung sehr heftig, andere minder heftig, und wieder andere sie gar nicht empfinden. Man hat vermuthet, dafs die Richtung der aufrecht stehenden Schichten der Gebirgsmassen oder Felsarten, welche ebenfalls langen Linien zu folgen pflegt, dieselbe sey, welcher solche Bewegungen folgen. Viele Erscheinungen bestätigen dieses. — Man hat ferner die bei Erdbeben und vulcanischen Bewegungen sich zeigenden Erscheinungen als Wirkungen unterirdisch entwickelter, und sich einen Ausweg nach der Oberfläche bahnender Gasarten und Wasserdämpfe darzustellen vermocht. — Endlich hat man geschlossen, dafs solche aus dem Innern emporstrebende Gasarten und Dämpfe die schwächsten Stellen der sie umschliefsenden Decke zuerst durchbrechen, und auf Höhlen und Klüften sich am leichtesten und schnellesten expandiren müssen. Solche Klüfte aber begleiten am meisten die Linien der emporgerichteten Gebirgsgesteine, da wo diese sich von anderen losgerissen haben; daher werden unterirdische, sich befreiende Gasarten diesen Klüften folgen, da wo sie frei durchgehen können, keine Erschütterung hervorbringen, aber an Stellen, wo die Kluft verengt oder verstopft ist, mit Gewalt anstofsen, die Wände zerreifsen, oder wenn der Widerstand derselben zu mächtig ist, zurückschlagen, und so lange Erschütterungen verursachen, bis sie sich einen Ausweg gebahnt haben; Erschütterungen, welche nach Verhältnifs des Baues des Bodens, der Dicke der deckenden Massen u. s. w., auf der Oberfläche mehr oder weniger empfunden werden. Erreichen die ausströmenden Gasarten eine Wassersammlung, so steigen sie als Blasen in derselben auf, und bringen, nach Verhältnifs ihrer Kraft,

eine gröfsere oder geringere Bewegung in dem Wasser hervor.

Es wird aber durch verschiedene Umstände glaublich, dafs der See zu Salzungen mit einer unterirdischen Kluft, oder mit einem System von Klüften in Verbindung steht, auf welchem sich vulcanische Wirkungen fortpflanzen können, und auf welchem sie sich höchstwahrscheinlich seit den ältesten Zeiten wirklich geäufsert haben.

Man darf dieses aus folgenden Gründen annehmen: Die oben beschriebene Beschaffenheit des See's, und seine grofse Tiefe setzten aufser Zweifel, dafs er seine Entstehung einem colossalen Erdfalle dankt. Ein Erdfall von solcher Gröfse, mitten im soliden, sehr mächtigen und regelmäfsig horizontal geschichteten Sandstein kann nicht anders entstanden seyn, als über einer darunter befindlichen, entweder ebenfalls plötzlich durch Zerreifsen entstandenen, oder durch irgend eine Bewegung erweiterten Kluft oder Höhle. Solche Klüfte sind bekanntlich manchen Felsarten eigenthümlich, namentlich dem *Gyps*, und zwar insbesondere einer gewissen Formation desselben, welcher deshalb unser würdiger Freiesleben den Namen *Schlottengyps* gegeben hat, und demjenigen *Kalkstein*, der zwischen dem bunten und dem älteren oder rothen Sandstein liegt. In Gegenden, wo diese Felsarten von andern bedeckt sind, entstehen daher häufig Erdfälle. Dafs auch in der Gegend von Salzungen der Gyps und der erwähnte ältere Kalkstein unter dem bunten Sandstein liegen, ist sehr wahrscheinlich, da man kaum eine Meile von da die beiden erstern Felsarten unter der letztern hervortreten sieht, — bei *Altenstein*, *Glücksbrunn*, *Liebenstein* u. s. w. Auch sind in der dortigen Gegend noch mehrere See'n, deren grofse Tiefe und andere Kennzeichen vermuthen lassen, dafs sie durch Erdfälle entstanden sind. Dahin gehören der See bei *Breitungen*, der *Schöne See* im Forst von *Langenfeld*, der unergründlich

seyn soll, der See bei *Rosa,* der bei *Seba* und der *Tiefe See* im Stättlinger Forst, die aber sämmtlich kleiner sind als der von Salzungen. Sind diese See'n durch Erdfälle, und diese durch das Einbrechen der Decke von Sandstein in die Höhlen der Gyps- oder Kalkstein-Lager entstanden, so kann man allerdings eine ähnliche Entstehungsart auch für den Salzunger See vermuthen.

Da indessen die ungewöhnlichen Bewegungen nur diesem eigen zu seyn scheinen, und da dieser eine runde, trichterförmige Vertiefung auf einer isolirten Anhöhe ausfüllt und hierin eine ganz besondere, ihn von andern See'n unterscheidende Eigenthümlichkeit zeigt, so kann seine Entstehung vielleicht noch eine andere mit- oder alleinwirkende Ursache gehabt haben. Die ganz charakteristische Gestalt dieses See's und seiner Umgebung erlaubt sehr wohl die Vermuthung, dafs hier der Erdfall durch das Einsinken eines ehemaligen *Vulcan-Kraters* bewirkt worden sey. Die Umgebung des See's hat ganz das Ansehen eines solchen. Dafs andere Anzeigen ehemaliger vulcanischer Ausbrüche an diesem Punkte mangeln, dafs der See blofs von buntem Sandstein umgeben ist, und dafs man daselbst keine Spuren weder von Lavaströmen, noch von Auswürflingen, noch von anderen Gesteinen vulcanischer Natur findet, würde allein noch kein Beweis gegen die Richtigkeit dieser Vermuthung seyn. Diese Spuren können bei der Thalbildung in der dortigen tiefausgewaschenen Gegend ganz vertilgt worden seyn, wenn die vulcanische Thätigkeit dort vor der Periode der Thalbildung aufgehört hatte.

Es vereinigen sich auch noch andere Umstände, der Ansicht einiges Gewicht zu geben, dafs, wenn auch an der Stelle des See's gerade nicht der Krater eines eigentlichen Vulcans bestanden hat, doch eine vulcanische Erhebung daselbst und deren späteres Einsinken den Trichter des See's gebildet haben mag. Der See ist nicht nur auf der Südost-, Süd- und Südwest-Seite von Basaltbergen

umgeben, wo der *Blefs*, der *Stopfelskopf*, der *Hornberg*, der *Bayer*, der *Ochsenberg* einen grofsen basaltischen Halbkreis um ihn her bilden; sondern er liegt auch genau in der Linie, in welcher von der *Geba* an bis zum Dorfe *Hörsel* an der *Werra* eine Reihe von basaltischen Ausbrüchen (gangartigen Ausfüllungen) den bunten Sandstein durchbrechen, von deren nördlichem sich als eine gegen Norden spitzig zulaufende Spalte darstellenden Theile, ich an einem andern Orte eine Beschreibung und Abbildung gegeben habe *). An allen auf dieser Linie bemerkten Punkten, wo sich Basalt zeigt, liegen die horizontalen Schichten des bunten Sandsteins zu beiden Seiten des Basaltes so unverrückt, wie um den Salzunger See, und nur ganz nahe an den Rändern des Basaltes bemerkt man Veränderung des Sandsteins, und hie und da einige Verschiebung seiner Schichten. Es scheint mir daher ganz wohl denkbar, dafs auch an der Stelle des Salzunger See's, vielleicht zugleich mit den in Eine Linie mit demselben fallenden Emportreibungen des Basaltes, bei *Marksuhl*, an der *Stoffelskuppe*, bei dem *Hütschhofe* und bei *Hörsel*, eine ähnliche Emportreibung — oder, wenn man wegen der kesselförmigen Gestalt lieber will, ein wirklicher Ausbruch — erfolgt, aber an dieser Stelle bald wieder in sich versunken ist, und einen Theil der Sandsteinwände mit in die Tiefe gerissen hat.

Ich habe oben der anderen See'n gedacht, die in der Gegend von Salzungen zerstreut liegen, und gleichfalls durch Erdfälle gebildet worden zu seyn scheinen. Da ich keinen derselben selbst gesehen habe, so kann ich nicht darüber urtheilen, ob ihre äufsere Beschaffenheit eben so wie die des Salzunger, eine vulcanische Entstehung derselben glaublich macht. Es ist daher allerdings der Mühe werth, sie in dieser Hinsicht näher zu untersuchen. Der sonderbare Vorfall mit den Fischen in dem

*) Magazin der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin. Jahr 1816. S. 308. u. Tafel.

See von Breitungen, dessen ich erwähnt habe, deutet auf eine Beziehung zwischen diesem und dem See von Salzungen, und es könnte wohl seyn, dafs auch jener und die übrigen See'n aufserordentlichen Bewegungen unterworfen wären, die aber vielleicht Niemand wahrgenommen hat, weil sie nicht von Wohnungen umgeben und täglich dem Anblick vieler Menschen ausgesetzt sind, wie der bei Salzungen, sondern sich zum Theil an abgelegenen Orten befinden.

Will man die hier vorgetragene Ansicht als Erklärung der ersten Bildung des Erdfalls, der dem See sein Daseyn gegeben hat, gelten lassen, so sind damit doch die Bewegungen, die man fortdauernd von Zeit zu Zeit in ihm wahrnimmt, noch nicht erklärt. Sie mögen aber allerdings als eine Folge jener ersten Bildung betrachtet werden und sich aus derselben erläutern lassen. Wenn gleich eine eigentlich vulcanische Thätigkeit sich in den dortigen basaltischen Umgebungen nicht mehr zeigt, so beweisen doch gerade die Bewegungen im See, dafs die unterirdische Verbindung desselben mit dem Sitze derjenigen Kräfte, welche die erste Bildung hervorgebracht haben, nicht ganz aufgehoben ist. Man kann sich, bei dem Zusammentreffen der Umstände, die von der Beschaffenheit und der Lage des See's, von den Verhältnissen der Gegend, in welcher er liegt, von der Analogie mit anderen Gegenden und zugleich von dem Phänomen der Bewegungen hergenommen werden, wohl erlauben, dieses letztere Phänomen selbst mit zur Erläuterung seiner Grundursache anzuführen. Die Verbindung des Seebeckens mit dem Sitze der erwähnten Kräfte mag allerdings nur lose oder vielfach unterbrochen seyn, sonst würden sich wohl in demselben stärkere und anhaltendere Wirkungen von ihnen zeigen, wie z. B. warme Quellen, permanente Gasausströmungen und dergl. Aber die sehr grofsen, heftigen, weitverbreiteten unterirdischen Gasentladungen mögen wohl ihre Wirkungen auch in die von dem Sitze der

Entladung entferntesten Winkel der der verbliebenen Spalten, und die frei gewordenen Gase mit grofser Gewalt dahin treiben. So können diese allerdings den Weg in den tiefliegenden Boden des See's finden, von da als Blasen aufsteigen, und bei vermehrter Kraft selbst seine Wassermasse in Bewegung setzen. Das aber ist das am häufigsten dort wahrgenommene Phänomen.

Etwas verschieden davon, und nicht auf dieselbe Weise zu erklären, ist das Versinken des Wassers in die Tiefe und seine plötzliche Rückkehr. Hierbei mufs man eine plötzliche Veränderung im Gegendrucke unterirdischer Gewässer und der auf dieselben drückenden Luftmassen voraussetzen, welche sich bei gewissen Explosionen in solchen Räumen wohl ereignen können. Diese Erscheinung aber giebt ganz vorzüglich zu erkennen, dafs solche Räume vorhanden seyn müssen, und bestätigt, noch mehr als die erste, die Verbindung des See's mit einem, vielleicht sehr weit verbreiteten Systeme von unterirdischen Spalten.

Es ist bekannt, dafs zu gleicher Zeit mit dem Erdbeben zu Lissabon, 1. Nov. 1755, an vielen von dieser Stadt sehr entfernten Punkten Europa's, theils Erderschütterungen, theils auffallende Bewegungen in Gewässern wahrgenommen worden sind. Auch in einigen Gegenden *Thüringens*, also in der Nähe von Salzungen, soll dieses der Fall gewesen seyn. So finde ich in einer, im Jahre 1756 erschienenen Chronik der Erdbeben *), dafs um dieselbe Zeit in ganz Thüringen Erschütterungen empfun-

*) Chronica oder Sammlung alter und neuer Nachrichten von den merkwürdigsten Erdbeben, sowohl, wie sich solche seit der Schöpfung bis zu gegenwärtigen Zeiten in allen vier Theilen der Welt geäufsert, als auch, was selbige für Ursachen zum Grunde haben; dem Publico getreulich mitgetheilt, von M. J. A. W. (Frankfurt 1756. 8. S. 151.)

den worden seyen, namentlich in *Mühlhausen* und in *Gotha*, und dafs die Herzoglich Gothaische Familie unverzüglich das Residenzschlofs verlassen habe. Von dieser letztern Thatsache habe ich indessen keine Bestätigung finden können, und ich bezweifele ihre Wahrheit, da das Fourierbuch des Hofes davon schweigt, obgleich es berichtet, was an diesem Tage am Hofe geschehen ist.

Da aber *Thüringen* eine Gegend ist, in welcher man am allerwenigsten von Erderschütterungen weifs, — mir sind nur ein Paar Beispiele bekannt, da man in *Erfurt* dergleichen empfunden haben soll, — so kann ich mir nicht versagen, zwei ziemlich gut beglaubigte Nachrichten von Erderschütterungen, die in *Gotha* selbst wahrgenommen worden sind, hier mitzutheilen.

Am 18. Februar 1756, 8½ Uhr Morgens, bei Windstille, empfand man zu Gotha zwei in Zeit von einer Viertelstunde auf einander folgende starke Bewegungen. Die Thürmer der beiden bewohnten höchsten Thürme der Stadt hatten sie wahrgenommen. Nach der Aussage des Einen soll die erste, stärkere Bewegung in einem Schwanken des Thurmes auf dem Rathhause von Nord nach Süd bestanden haben. Eine ähnliche Bewegung war auf dem Kirchthurm der 1¼ Meile südwestlich von Gotha liegenden Stadt *Waltershausen*, um dieselbe Zeit, und zugleich in der dortigen Kirche während des Gottesdienstes empfunden worden *). Um jene Zeit erfolgten in vielen Gegenden Europa's und auch anderer Welttheile Erschütterungen, namentlich im Januar, am 14. im Erzgebirge, am 15. in Lissabon, am 18. im Kirchenstaat, in Kamtschatka, in Peru, am 26. in Jülich, Cöln u. s. w., am 1. Februar in Piemont, am 13. in Belgien, an dem obengenannten 18. in Paris, in vielen Gegenden des westlichen Deutschlands und in Prag, am 19. und 21. in Belgien und am Niederrhein.

*) Wöchentliche Gothaische Anfragen und Nachrichten. J. 1756. No. VIII.

Am 13. April 1767, 1 und 3 Uhr Morgens, wurden auf denselben beiden Thürmen, und noch an anderen Punkten der Stadt *Gotha* ähnliche Bewegungen empfunden. Der Thürmer der St. Margarethen Kirche sagte aus: Es sey zuerst eine Bewegung, und darauf eine Erschütterung erfolgt, so stark, als wenn Alles auf dem Thurme zerbrechen wollte; drei Uhr sey wieder eine, doch viel schwächere Bewegung erfolgt. Ganz eben so beschrieb der Thürmer des Rathhauses die Erscheinung, nur mit dem Zusatze, dafs er bei der auf die erste Bewegung erfolgten Erschütterung einen Knall gehört habe. Auch die zwei Stunden später erfolgte Bewegung hatte dieser empfunden. Die Erschütterung von 1 Uhr Morgens war zugleich von sechs Schildwachen, die um das Schlofs Friedenstein, in demselben und an dem einen Stadthore gestanden hatten, und von einigen im Schlosse wohnenden Personen bemerkt worden, zugleich mit Getöse. Alle vereinigten sich in ihren Aussagen dahin, dafs dabei völlige Windstille geherrscht hätte, sie sich also über das Eigenthümliche der Erscheinung nicht wohl hätten täuschen können. In dem 2 Meilen von Gotha gegen Westen liegenden Dorfe *Sondra* war die erste Erschütterung, 1 Uhr, mit Getöse einem Canonenschufs ähnlich, wahrgenommen worden. Diese Nachrichten habe ich aus den zu Protocoll gegebenen Aussagen der Zeugen genommen, die im Herzoglichen Archive zu Gotha liegen.

Auch in diesem Jahre sollen an mehreren Orten in Europa, auch in Deutschland und in der Schweiz Erderschütterungen gewesen seyn, doch fehlen mir die Nachrichten darüber: an welchen Tagen? Dafs den 23. October ein grofser Ausbruch des Vesuv's erfolgte, ist bekannt.

II. *Ueber das Oxamid, eine gewissen Thierstoffen verwandte Substanz;* *von J. Dumas.*

(*Ann. de chim. et de phys.* *T.* 44. *p.* 129. Eine vorläufige Nachricht von der in diesem Aufsatz beschriebenen neuentdeckten Substanz wurde bereits im vorigen Bande der Annal. S. 627. mitgetheilt.)

Die neue Substanz, welche Gegenstand dieses Aufsatzes ausmacht, würde ihren Eigenschaften nach kaum die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen, hätte nicht ein sorgfältiges Studium derselben mich zur Aufstellung eines, wie ich glaube, neuen Erfahrungssatzes geführt, welcher mir bestimmt scheint, bei dem Studium animalischer Substanzen eine große Rolle zu spielen. Wenn man Thierstoffe mit Kali behandelt, so entwickelt sich bekanntlich Ammoniak; allein diese Entwicklung ist, wie jeder Chemiker weiſs, nicht so augenblicklich, wie wenn man ein Ammoniaksalz auf gleiche Weise behandelt. Im Gegentheil bedarf es, wenn man mit einer etwas starken Quantität des Thierstoffs arbeitet, eines mehrstündigen Siedens, um alles Ammoniak zu vertreiben, selbst wenn man einen groſsen Ueberschuſs concentrirter Kali-Lauge anwendet. Dieser Umstand erlaubt den Gedanken, daſs in den Thierstoffen der Stick- und Wasserstoff nicht vereinigt und unter der Gestalt von Ammoniak mit einander verbunden sind. Indeſs ist dieſs noch kein directer Beweis, und man könnte der genannten Thatsache andere, nicht weniger gewisse entgegensetzen, welche ihren Werth herabsetzen würden. Ueberdieſs reicht die Annahme, daſs Stick- und Wasserstoff unter irgend einer Form in den Thierstoff präexistiren und nur durch das Kali zur Vereinigung von Ammoniak bestimmt werden, noch nicht aus; denn nichts be-

weist, dafs nicht Wasser zersetzt worden sey, sein Wasserstoff sich mit dem Stickstoff, und sein Sauerstoff sich mit anderen Bestandtheilen der untersuchten Substanz verbunden habe. Dieser Gesichtspunkt würde die Behandlung der Thierstoffe mit Kali den bekannten Thatsachen der Seifenbildung und der Zersetzung der Aetherarten durch Kali anreihen, wenigstens in so weit, als hier das Wasser eine Rolle spielt.

Wenn diese Aufgabe, wie ich glaube, gelöst werden kann, so wird die Geschichte der neuen Substanz uns die Mittel zu einer zierlichen Auflösung nachweisen, und uns vorauszusehen erlauben, in welchem Sinne diese Lösung etwa möglich seyn wird.

Das Oxamid bildet sich bei der Destillation des oxalsauren Ammoniaks. Bis man für diesen Körper eine systematischere Benennung haben wird, glaube ich ihm den Namen *Oxalammid* oder *Oxamid* geben zu können, welcher zugleich anzeigt, dafs derselbe auf Kosten der Oxalsäure und des Ammoniaks gebildet wird, und, unter gewissen Umständen, wieder Oxalsäure und Ammoniak erzeugen kann. Das Oxamid liefert bei Behandlung mit Kali 36 Procent Ammoniak und 82 Procent Oxalsäure, und dennoch enthält es weder Ammoniak noch Oxalsäure. Diese sonderbaren Eigenschaften setzen das Oxamid in Beziehung einerseits mit der wohlbekannten Ammoniakbildung bei Behandlung thierischer Stoffe durch Kali, und andrerseits mit den neuen Beobachtungen der HH. Vauquelin und Gay-Lussac über die Erzeugung von Oxalsäure bei gleicher Behandlung organischer Stoffe.

Wenn man oxalsaures Ammoniak der Destillation unterwirft, so erleidet dasselbe eine Art von Zersetzung, welche ich noch bei keiner organischen Substanz wahrgenommen habe. Es verliert anfangs Wasser, und seine Krystalle werden opak; darauf schmilzt es und kocht auf, aber nur an den Stellen, welche unmittelbar die Einwirkung des Feuers empfangen. Die Theile, welche schnel-

zen, zersetzen sich und verschwinden rasch, so dafs die Masse ihr ursprüngliches Ansehen behält, und man die Operation sehr in der Nähe betrachten mufs, um die in Schmelzung begriffenen dünnen Schichten wahrzunehmen. Nach beendigter Destillation findet man einige Spuren eines sehr leichten kohligen Products in der Retorte; alles übrige ist verflüchtigt.

Im Recipienten findet man ein sehr mit kohlensaurem Ammoniak beladenes Wasser, in welchem zugleich eine flockige, schmutzig-weifse Substanz herumschwimmt. Der Retortenhals enthält gewöhnlich Krystalle von kohlensaurem Ammoniak und aufserdem einen dicken Absatz von einer schmutzig-weifsen Substanz. Dieser Absatz, gleichwie die im Wasser herumschwimmende Substanz, ist *Oxamid* Um diefs zu isoliren, rührt man das Ganze mit Wasser an, bringt es auf ein Filtrum und wäscht es mit vielem Wasser. Das Oxamid, welches in der Kälte ganz oder fast unlöslich ist, bleibt auf dem Filtrum.

Im ganzen Laufe der Destillation entwickeln sich Gase; aber diese Gase verändern ihre Natur. Zu Anfange bekommt man Ammoniak, bald nachher Kohlensäure und in der Folge kohlensaures Ammoniak, welches theils sich im Wasser löst, theils im Recipienten krystallisirt, theils sich sogar in Krystallen in den ersten Glocken absetzt, wo es sich offenbar in dem Maafse bildet, als dort die Kohlensäure sich mit dem bereits entwickelten Ammoniak vermischt. Der Kohlensäure ist Kohlenoxydgas beigemengt, anfangs, wie es scheint, in grofser Menge; allein diefs rührt daher, dafs das entwickelte Ammoniak sich der Kohlensäure bemächtigt und das Kohlenoxydgas übrig läfst; denn, wenn alles Ammoniak gesättigt ist, trifft man beide Gase fast in gleichen Volumen an. Zuletzt, gegen das Ende der Destillation, mengt sich diesen beiden Gasen, die eine Zeitlang allein entweichen, noch Cyan in veränderlichen Verhältnissen bei.

Die Destillation des oxalsauren Ammoniaks liefert

demnach: Ammoniak, Wasser, kohlensaures Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Cyan und Oxamid. Das Oxamid bildet einen ziemlich geringen Antheil von diesen Producten; denn von 100 Th. oxalsauren Ammoniaks erhält man nur 4 oder 5 Theile Oxamid.

Um zu zeigen, wie unbestimmt und verworren unsere Kenntnisse über diese Gattung von Reactionen sind, braucht man nur diese Resultate mit denen zu vergleichen, welche sich in allen Lehrbüchern finden. Im Allgemeinen nimmt man an, dafs man bei dieser Destillation erhalte: kohlensaures Ammoniak, ein Sublimat von Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak und einen kohligen Rückstand. Das Oxamid wurde für Oxalsäure oder für oxalsaures Ammoniak gehalten, was schwer begreiflich ist, da ersteres sich nicht merklich in kaltem Wasser löst.

Das Oxamid erscheint als verworren krystallisirte Platten, oder vielmehr als körniger Staub. Hie und da zeigt es gelbliche oder bräunliche Flecke, erzeugt von einer der Azulmin-Säure *) analogen Substanz. Zerrührt und gut ausgewaschen, ist es ein schmutzig-weifses Pulver, welches der Harnsäure ähnelt und weder Geruch noch Geschmack, noch Wirkung auf die Reagenzpapiere hat.

Das Oxamid ist flüchtig. In einer offenen Röhre gelinde erhitzt, verfliegt es bald und setzt sich in verworrenen Krystallen oder in Pulver auf die Wände der Röhre ab. Bringt man aber das Oxamid in eine Retorte, und versucht es zu destilliren, so verhält es sich ganz anders. In den dem Feuer zunächst liegenden Theilen schmilzt und kocht die Masse, ohne jemals in vollständige Schmelzung überzugehen. Ein Theil des Oxamids sublimirt; allein ein anderer wird zerstört und giebt Cyan, während eine braune, sehr voluminöse und ungemein leichte Kohle zurückbleibt.

In der Kälte ist das Oxamid nicht merklich löslich im Wasser. Bei 100° C. löst es sich aber darin, und beim Er-

*) Von ihr im 9. Hefte. *P.*

kalten setzt es sich unverändert ab, in Gestalt von Flokken, die ein verworren krystallinisches Ansehen haben.

Ich werde nicht bei den übrigen Eigenschaften des Oxamids verweilen; sie lassen sich aus denen ableiten, welche mir zur Bestimmung der Zusammensetzung dieses Körpers gedient haben.

Da das Oxamid eine stickstoffhaltige Substanz ist, so mufste ich zunächst das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff aufsuchen. Bei Gelegenheit der Analyse von Pflanzenbasen haben wir, Hr. Pelletier und ich, eine Methode angegeben, welche neuerlich von Hrn. Liebig kritisirt worden ist. Das gerechte Vertrauen, welches die Meinungen dieses geschickten Chemikers verdienen, macht es mir zur Pflicht, hier die Thatsachen auseinanderzusetzen, welche ich über diesen Gegenstand zu verschiedenen Malen zu beobachten Gelegenheit fand.

Hr. Pelletier und ich, wir haben gesagt, dafs man, zur genauen Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem Stick- und Kohlenstoff, zwei Gemenge von Kupferoxyd und der zu analysirenden Substanz in die Röhre bringen müsse, eins auf den Boden der Röhre, und eins ein wenig weiter nach vorn. Zuerst zersetzen wir das Gemenge am Boden, und die Gase, die dadurch entstehen, dienen zur Vertreibung der Luft aus den Röhren. Das weiter nach vorne gelegte Gemenge giebt, bei seiner Zersetzung, reine Gase, mittelst welcher man das Verhältnifs zwischen der Kohlensäure und dem Stickstoff bestimmt.

Hr. Liebig giebt einem Verfahren den Vorzug, welches er in Gemeinschaft mit Hrn. Gay-Lussac angewandt hat. Es besteht darin, dafs man vor der Zerlegung den Apparat luftle[illegible] macht. Offenbar ist diefs Verfahren gut, allein ich glaube, das unsrige ist nicht schlechter, und sicherlich ist es bequemer.

In der That findet Hr. Liebig im Morphin das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff $=1:32$, d. h. genau eben so, wie wir es in dem mit Magnesia bereiteten

Morphin gefunden haben. Zwar haben wir dasselbe Verhältnifs, bei dem mit Kali bereiteten Morphin, gleich 1:28 gefunden; allein es ist noch nicht erwiesen, ob dieser Unterschied von der Methode des Analysirens oder von der Bereitungsart dieses Körpers herrührt.

Wie dem auch sey, so werden doch folgende Thatsachen Hrn. Liebig überzeugen, und zugleich die Anomalien erklären, welche derselbe bei Anwendung unseres Verfahren angetroffens hat.

Das Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohle im Oxamid habe ich mittelst des Verfahrens bestimmt, welches ich immer anwandte, und welches Hr. Pelletier und ich bekannt machten. Diefs Verhältnifs ist genau dasselbe, wie das im Cyan, d. h. auf zwei Volumen Kohlensäure bekommt man ein Volum Stickstoff.

Nachdem die Luft mittelst der Verbrennung des ersten Gemenges vertrieben worden war, schritt ich zur Zersetzung des zweiten, und sammelte die Gase in verschiedenen Glocken. Auf 100 Stickgas gab eine 214 Kohlensäure, eine zweite 202, und jede eine andere Menge.

Ich stellte den Versuch von Neuem an und bekam, indem ich die Gase portionenweise auffing, Gemenge, welche, auf 100 Stickgas, 300 Kohlensäure enthielten.

Diese Abweichungen, welche, nach mir, von gleicher Art sind wie die, welche Hr. Liebig bei Gelegenheit seiner Analyse der Hippursäure bemerkt hat, rühren nicht von der Luft in den Röhren her, wie er voraussetzt, sondern von einer schwerer in die Augen fallenden Ursache. Hier nämlich ist nicht der Stickstoff, sondern die Kohlensäure im Ueberschufs. Zwar hatte ich neben den Glokken, welche Kohlensäure in Ueberschufs enthielten, andere, in denen das Stickgas vorwaltete; allein die erwähnten Verhältnisse zeigen, dafs die Luft in den Röhren bei diesen Variationen gar nicht in Betracht kommt *).

*) Die letzten Gasportionen enthalten fast immer Stickgas in Ueberschufs. Ich vermuthe, dafs Hr. Liebig bei seiner Analyse der

Mehrmals habe ich solche Anomalien beobachtet und lange schon in meinen Vorlesungen von ihnen gesprochen. Sie scheinen mir die Folge einer ungleichförmigen Verbrennung der Substanz, vermöge welcher bald Kohlensäure, bald Stickgas vorherrschend wird. Vielleicht erzeugt sich aus der Substanz auch Ammoniak, und in Folge dessen Stickstoff-Kupfer. So viel ist gewifs, dafs man immer unrichtige Resultate erhält, wenn man einzeln aufgefangene Gasportionen analysirt. Ich habe diefs mehrmals gesehen, wollte mich aber auf's Neue davon überzeugen, ehe ich auf die Bemerkung des Hrn. Liebig antwortete.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, mufs man sämmtliches Gas, das durch die Verbrennung der Substanz gebildet wird, in einem einzigen Gefäfse sammeln, und an diesem das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff bestimmen.

So verfahrend, fand ich für das Oxamid:

Kohlensäure	52	50,6
Stickstoff	26	25,4

das heifst, das Verhältnifs 2:1, mit einer Genauigkeit, welche von keinem andern Verfahren, wie es auch heifsen möge, übertroffen werden kann.

Die Analyse, die hierauf in Betreff des Stickstoffs und Kohlenstoffs *) nach den gewöhnlichen Methoden angestellt wurde, gab mir folgende Resultate:

Kohlenstoff	26,95	in 100 Theilen.
Stickstoff	31,67	

Sauerstoff und Wasserstoff bestimmte ich nach durchaus strengen Verfahrungsarten, von denen ich zeigen werde, dafs

Hippursäure mit dieser gearbeitet hat, weil er sie für reiner als die ersten hält.

*) 0,3 Grm. Oxamid, bei 100° C. getrocknet, gaben bei einem Versuch 249 Cubikcentimeter feuchtes Gas bei 20° C. und $0^m,753$. Bei einem zweiten Versuch, mit Oxamid von einer anderen Destillation angestellt, waren die Resultate bis auf ein halbes Cubikcentimeter dieselben.

dafs man sie, wenn nicht allgemein, doch wenigstens ziemlich häufig auf Analysen organischer Stoffe anwenden kann.

In einen grofsen Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure gebracht, scheint das Oxamid in der gewöhnlichen Temperatur Nichts auszugeben; allein in der Wärme löst es sich anfangs, und dann haucht es Gase in Menge aus. Sorgfältig gesammelt, haben diese mir nur Kohlensäure und Kohlenoxyd dargeboten, ohne die geringste Spur von Cyan, und zwar in folgendem Verhältnisse:

Kohlensäure	33,5	37
Kohlenoxyd	33,5	37.

Die genannten Gase haben sich demnach in dem Verhältnisse 1:1 gebildet.

Zur Auffindung des Stickstoffes mufste man den Rückstand untersuchen. Demnach wurde die angewandte Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und darauf mit Ka[illegible] gesättigt. Es machte sich bald eine beträchtliche Ammoniakentwicklung bemerkbar, zum Beweise, dafs sich schwefelsaures Ammoniak gebildet hatte.

Das Oxamid bildet also, unter der Einwirkung der Schwefelsäure, Ammoniak, welches sich mit dieser Säure verbindet, so wie Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche entweichen.

Ich habe mich überzeugt, dafs sich weder schweflige Säure noch Wasserstoffgas entwickelt.

Mit concentrirter Kali-Lauge in grofsem Ueberschufs und unter fortgesetztem Sieden behandelt, entwickelt das Oxamid eine grofse Menge Ammoniak. Der Rückstand, mit Salpetersäure gesättigt, fällt die Kalk- und Bleisalze, wie oxalsaures Kali. Der in Bleisalzen gebildete Niederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht und, nach dem Aussüfsen, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, das Schwefelblei abgesondert und die Flüssigkeit eingedampft, worauf sie Krystalle von Oxalsäure lieferte.

Durch das Kali bilden sich also oxalsaures Kali und Ammoniak.

Ich wollte sehen, ob sich, aufser der Oxalsäure, nicht auch Kohlensäure bilde, und behandelte demnach das Oxamid mit einer Kali-Lauge, deren Gehalt an Kohlensäure ich sehr sorgfältig bestimmt hatte. Allein nach der Reaction lieferte sie mir genau eben so viel Kohlensäure wie zuvor.

Alle diese Resultate schienen mir, ich bekenne es, dafür zu sprechen, dafs das Product, mit dem ich gearbeitet hatte, nichts anderes als oxalsaures Ammoniak in einem besonderen, den Pyrophosphaten analogen Zustand war. Da es jedenfalls Aufmerksamkeit verdiente, so suchte ich die Frage, durch alle mir möglichen Mittel, zu entscheiden.

Das oxalsaure Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser löslich, das Oxamid nur sehr unbedeutend. Ersteres zersetzt sich über dem Feuer, Letzteres verfliegt. Jenes zerlegt die Kalksalze, Dieses ist in siedender Lösung ohne Wirkung auf sie. Unterschiede sind also zweifelsohne da, allein diese Eigenschaften könnten sich auch bei den Pyro-Oxalaten finden.

Andrerseits zerlegt das Kali das Oxamid in oxalsaures Kali und Ammoniak, und ähnlich würde ohne Zweifel dessen Wirkung auf das oxalsaure Ammoniak seyn. Schwefelsäure verwandelt das Oxamid in schwefelsaures Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd, und so würde sie auch auf das oxalsaure Ammoniak wirken; alles Aehnlichkeiten, welche, man mufs es gestehen, anscheinend im Stande sind, die Frage zu entscheiden.

Um alle Ungewifsheiten zu heben, verglich ich die Zusammensetzung des oxalsauren Ammoniaks, dasselbe als trocken gedacht, mit der des Oxamids auf eine Weise, welche, ich glaube, keinen Zweifel hinsichtlich der Resultate übrig lassen kann.

Im Oxamid findet man Kohlenstoff und Stickstoff in

dem Verhältnisse 2:1. Gleiches gilt vom oxalsauren Ammoniak.

100 Theile Oxamid enthalten 26,95 Kohlenstoff, 100 Theile trocknes oxalsaures Ammoniak nur 22,6. Ersteres enthält in 100 Th. 31,67 Stickstoff, Letzteres 26,6.

Ich habe die Menge des Ammoniaks, welche man durch Kali aus 100 Theilen Oxamid erhalten kann, genau bestimmt. Zu dem Ende brachte ich das Oxamid auf den Boden einer Röhre, legte einige Glasstückchen darauf, füllte das Uebrige mit Stücken von Kali, und bog nun die Röhre so, dafs sie mit ihrem Ende unter eine Glocke voll Quecksilber gesteckt werden konnte. Ich erhitzte nun einige der Stücke vom Kali, damit dieses schmolz und so zum Oxamid gelangte. Das entweichende Gas wurde aufgefangen; ich fügte demselben Alles, was in der Röhre geblieben war, hinzu, und zog davon die Luft des Apparats ab.

100 Theile trocknes oxalsaures Ammoniak würden 32 Ammoniak gegeben haben; aus 100 Theilen Oxamid erhielt ich 35 dieses Gases.

In der Annahme endlich, dafs das trockne oxalsaure Ammoniak sich in schwefelsaures Ammonick, Kohlensäure und Kohlenoxyd verwandeln könne, würde man die Kohlensäure und das Kohlenoxyd zu gleichen Volumen erhalten. Eben so ist auch das Verhältnifs zwischen diesen beiden Gasen beim Oxamid.

Allein 100 Theile oxalsaures Ammoniak würden gegeben haben:

41,4 Kohlensäure
26,3 Kohlenoxyd
―――――
67,7.

Das Oxamid dagegen lieferte in mehreren Analysen *):

*) In einer von ihnen gaben 0,200 Oxamid an feuchtem Gase 109 Cubikcentimeter, bei 16° C. und $0^{m},765$. Hieraus findet man durch Rechnung: 26,95 Kohlenstoff in 100 Oxamid, was durch die Analyse mit Kupferoxyd bestätigt wird.

49,25	Kohlensäure
31,45	Kohlenoxyd
80,70.	

Die Behandlung mit Schwefelsäure wurde in Röhren vorgenommen, wie man sie zu dem Apparat anwendet, mittelst dessen man die Gase bei organischen Analysen mifst.

Man bekommt demnach aus 100 Theilen Oxamid:

26,95	Kohlenstoff
31,67	Stickstoff
54,70	Sauerstoff
6,30	Wasserstoff
119,62.	

Um dieses Resultat zu berichtigen, mufs man es auf Atome zurückführen. Es ist aus dem Vorhergehenden klar, dafs 100 Th. Oxamid in solchen Verhältnissen Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd liefern, dafs daraus 120 Th. trocknes oxalsaures Ammoniak gebildet werden würden. Letzteres wird repräsentirt durch:

4 Vol.	Kohlenstoff
3 —	Sauerstoff
6 —	Wasserstoff
2 —	Stickstoff.

Weder die Schwefelsäure noch das Kali konnte Kohlenstoff oder Stickstoff hergeben; beide aber konnten, vermöge des in ihnen enthaltenen Wassers, Sauerstoff und Wasserstoff liefern. Angenommen, dafs dem so sey, so müssen wir von dem erhaltenen Producte 19,62 Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse der Wasserbildung abziehen. Es bleiben demnach:

26,95	Kohlenstoff
31,67	Stickstoff
36,79	Sauerstoff
4,59	Wasserstoff
100,00	Oxamid.

Diese Zahlen fallen, so zu sagen, mit den folgenden zusammen:

4 Vol.	Kohlenstoff	=150,66	. .	27,08
2 —	Stickstoff	=170,02	. .	32,02
2 —	Sauerstoff	=200,00	. .	36,06
4 —	Wasserstoff	= 25,00	. .	4,54
		552,68.		100,00.

Das Oxamid kann also, nach Belieben, betrachtet werden entweder als eine Verbindung von Cyan und Wasser, oder als eine von Stickstoffoxyd und Doppelt-Kohlenwasserstoff, oder endlich als eine Verbindung vom Kohlenoxyd und einem vom Ammoniak verschiedenen Hydrogenazotür. Wie dem auch sey, so erhält man doch, wenn man 2 Vol. Wasserdampf hinzufügt, trocknes oxalsaures Ammoniak, und so scheinen auch Schwefelsäure und Kali auf diesen Körper zu wirken *).

Schliefslich will ich noch meine Meinung über die Natur dieses Körpers und die daraus fliefsenden Vermuthungen anführen.

Man kann das Kohlenoxyd als einen dem Cyan ana-

*) Das Oxamid hat eine solche Zusammensetzung, dafs sich seine Bildung sehr leicht erklärt. Man hat nämlich $C^2O^3 + H^6N^2 = H^2O + C^2O^2H^4N^2$. Andrerseits aber kann sich auch das oxalsaure Ammoniak ganz leicht in kohlensaures Ammoniak und Kohlenoxyd verwandeln; denn $C^2O^3 + H^6N^2 = (CO^2 + H^6N^2) + CO$. Diese letztere Reaction ist freilich niemals einfach, weil sich, so wie man das oxalsaure Ammoniak erhitzt, Ammoniak entwickelt, so dafs die Reaction hierauf bei einem sauren oxalsauren Ammoniak eintritt, dessen überschüssige Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfallen mufs. Diese Ammoniakentwicklung ist ohne Zweifel die Ursache, dafs so wenig Oxamid entsteht. [Da eine Zeichensprache nur dann von Nutzen seyn kann, wenn man sich immer einer und derselben bedient, so habe ich hier, wie auch schon sonst bei andern Gelegenheiten, die Coëfficienten und Symbole gemäfs der in diesen Annalen bisher allgemein befolgten Berzelius'schen Bezeichnung abgeändert. Was hier *C* ist, ist C^2 bei Dumas und den französischen Chemikern, die auch den Stickstoff nicht mit *N*, sondern mit *Az* bezeichnen. (*P.*)].

logen Körper betrachten. Darnach könnte das Oxamid eine Verbindung von Kohlenoxyd und Hydrogenazotür seyn, worin Ersteres die positive, und Letzteres die negative Rolle spielen würde. Man weifs nämlich, dafs, wenn eine binäre Verbindung sich der Elemente des Wassers bemächtigt, immer der positive Bestandtheil den Sauerstoff, und der negative den Wasserstoff an sich reifst. Sieht man das Oxamid als ein *Hydrazotüre von Kohlenoxyd* an (dafs mir dieser Ausdruck erlaubt sey), so nimmt das Hydrazotür Wasserstoff aus dem Wasser auf und bildet Ammoniak, während das Kohlenoxyd den entsprechenden Sauerstoff zu sich nimmt und Oxalsäure erzeugt.

Ich bemerke, dafs es demnach drei Hydrogenazotüre geben würde, nämlich:

1 V. Stickstoff und 2 V. Wasserstoff . . im Oxamid
1 - - - 3 - - im Ammoniak
1 - - - 4 - - in den Amalgamen von Seebeck.

Unter den mehr oder weniger evidenten Muthmafsungen, zu welchen das Oxamid Veranlassung geben kann, werden die Chemiker nicht ermangeln, die folgenden zu machen.

Denkt man sich das Oxamid verbunden mit einer Proportion Wasser, so bietet es die Zusammensetzung des oxalsauren Ammoniaks dar, ohne dafs es doch oxalsaures Ammoniak ist. Es steht zu glauben, dafs Harnstoff und cyanigsaures Ammoniak eine verwandte Molecularmodification darbieten.

Viele Thierstoffe, wie Eiweifs, Gallerte, Faserstoff u. s. w., verhalten sich gegen Kali wie das Oxamid. Die Harnsäure nähert sich ihm sehr, eben so die, neulich von Hrn. Liebig entdeckte, Hippursäure. Alle diese Körper haben mit dem Oxamid, so charakteristische Eigenschaften gemein, dafs ich mich habe damit beschäftigen müssen,

sie mit diesem neuen Producte zu vergleichen. Ich werde bald die Resultate davon bekannt machen *).

III. *Ueber die Zusammensetzung des Harnstoffs; von Hrn. J. Dumas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 273.)

Alle Chemiker haben Hrn. Wöhler's glänzender Entdeckung der künstlichen Harnstoff-Bildung Beifall gezollt, und ich selbst habe mehr als irgend Jemand den aufrichtigen Wunsch gehegt, das Princip derselben auf analoge Fälle angewandt zu sehen. Gewissermaſsen mit Bedauern gebe ich daher heute einige Thatsachen, die den Gesichtspunkt, durch welchen Hr. Wöhler so glücklich geleitet ward, verändern können.

Die Analogie, welche ich zwischen dem Oxamid und dem Harnstoff bemerkt zu haben glaubte, veranlaſste mich, Letzteren der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und von Kali auszusetzen. Die Resultate, welche ich beobachtet habe, sind so sauber, daſs sie zugleich dazu dienen können, die von mir über das Oxamid aufgestellten Sätze zu bestätigen, und die Ideen über die Zusammensetzung des Harnstoffs zu festzustellen.

Ueber die Zusammensetzung des Harnstoffs, was die Natur und das Verhältniſs seiner Bestandtheile betrifft, kann nicht die mindeste Ungewiſsheit obwalten. — Prout, Bérard und ich selbst, haben ihn analysirt und übereinstimmende Resultate erhalten, wenn man von einem Fehler im Wasserstoffgehalte absieht, den wir, Bérard und ich, begingen, und den Prout zu vermeiden wuſste. Von der vortrefflichen Analyse dieses letzteren

*) Man sehe den folgenden Aufsatz. *P.*

Chemikers ausgehend, findet man für die Zusammensetzung des Harnstoffs:

4	At.	Stickstoff	354,0	oder 46,9
2	-	Kohlenstoff	150,0	19,9
8	-	Wasserstoff	50,0	6,6
2	-	Sauerstoff	200,0	26,6
			754,0.	100,0.

Nachdem es Hrn. Wöhler gelungen war, Harnstoff durch Verbindung von cyaniger Säure mit Ammoniak hervorzubringen, schien der Schlufs ziemlich natürlich, dafs der Harnstoff nichts anderes als wasserhaltiges cyanigsaures Ammoniak sey. Die Zusammensetzung des Harnstoffs wird alsdann durch die Formel $N^2 C^2 O + N^2 H^6 + H^2 O$ ausgedrückt *), welche mit dem obigen Verhältnifs übereinstimmt. Hr. Wöhler hat die Möglichkeit, Harnstoff durch Verbindung seiner cyanigen Säure mit Ammoniak zu bilden, aufser Zweifel gesetzt, jedoch Alles, was den Zustand der Elemente in der einmal zu Stande gekommenen Verbindung betrifft, in Ungewifsheit gelassen.

Die Chemiker mögen aus den Versuchen, die ich jetzt anführen werde, bis Weiteres beliebige Schlüsse ziehen; doch wird die dadurch erwiesene Analogie zwischen dem Harnstoff und dem Oxamid sicher ihre Aufmerksamkeit erregen.

Ich behandelte Harnstoff siedend mit concentrirter Schwefelsäure. Es entwickelte sich vollkommen reine Kohlensäure, und es blieb viel schwefelsaures Ammoniak mit Ueberschufs von Säure zurück.

0,300 Harnstoff in schönen Krystallen gaben, mit Schwefelsäure, 112 Cubikcentimeter trockner Kohlensäure bei 0° und $0^m,760$, entsprechend 19,9 Kohlenstoff auf 100 Harnstoff.

*) Aus den bereits S. 485. angeführten Gründen, habe ich auch hier in den Dumas'schen Formeln C^2 in C^1 und *Az* in *N* verwandelt. *P.*

Was die Wirkung des Kali's betrifft, so habe ich nie zu einem so scharfen Resultate gelangen können. Es entwickelt sich immer Ammoniak in Fülle; allein ich habe auf keine Weise so viel daraus gewinnen können, daſs die Gesammtheit des Stickstoffs dadurch repräsentirt worden wäre. Ich bin indeſs diesem Punkte so nahe gekommen, daſs der Unterschied von keinem Belange für die Schlüsse in dieser Notiz seyn kann.

Ich wandte anfänglich gewöhnliches Kalihydrat an; allein das entweichende Wasser machte immer eine Quantität des Ammoniaks verschwinden, so daſs die Resultate bei jedem Versuch anders ausfielen. Ich nahm daher meine Zuflucht zum geglühten Kalihydrat; allein dann ging die Vermengung des Kali's mit dem Harnstoff, die nur durch Schmelzung zu bewerkstelligen war, so langsam vor sich, daſs immer ein Theil des Harnstoffs durch die Hitze zersetzt ward, ohne daſs das Kali auf ihn wirkte. Indeſs repräsentirte das erhaltene Ammoniak zum wenigsten $\frac{9}{10}$ des Stickstoffs.

Zum Behufe dieses Versuchs brachte ich den Harnstoff mit dem geglühten Kali in eine Retorte, füllte den Hals der Retorte ebenfalls mit Kali-Stücken, und bog nun diesen so, daſs er unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke gesteckt werden konnte. Beim Beginne des Versuchs erwärmte ich den Bauch der Retorte sehr gelinde. Die Substanz gerieth in Schmelzung, und entwickelte Ammoniak in so groſser Menge, daſs sie sich mehrmals mit Gewalt aufblähte. Die Entwicklung hörte nicht eher auf, als bis die Retorte beinahe rothglühend geworden war.

0,300 Harnstoff lieferten auf diese Weise 214,8 Cubikcentimeter Ammoniakgas, bei 0° und 0^m,760 entsprechend 45,3 Stickstoff auf 100 Harnstoff.

Ich bin überzeugt, daſs man, durch ein sorgfältiges Studium der Anstellungsweise dieses Versuchs, für den Stickstoff zu einem eben so scharfen Resultat wie für den Kohlenstoff gelangen werde; da es indeſs mein Zweck

nicht war, eine Analyse des Harnstoffs anzustellen, so konnte ich mich mit dem obigen Resultate begnügen. Es ist in der That hinlänglich, um anzunehmen, dafs durch die Einwirkung des Kali's aller Stickstoff in Ammoniak verwandelt werde. Es bildet sich demnach kein anderes stickstoffhaltiges Product. Im Rückstande hatte ich nur kohlensaures Kali gefunden und keine Spur von Cyankalium. Eben so wie die Schwefelsäure verwandelt also das Kali die Elemente des Hanrstoffs in Ammoniak und Kohlensäure.

Durch diese beiden Reactionen zog ich demnach aus 100 Theilen Harnstoff:

In der Kohlensäure .	19,9	Kohlenstoff
	52,9	Sauerstoff.
Im Ammoniak . . .	45,3	Stickstoff
	9,6	Wasserstoff.
	127,7.	

Durch Rechnung würde man finden:

In der Kohlensäure .	19,9	Kohlenstoff
	52,9	Sauerstoff.
Im Ammoniak . . .	46,9	Stickstoff
	10,0	Wasserstoff.
	129,7.	

Die Resultate weichen, wie man sieht, wenig von einander ab, und der Unterschied erstreckt sich nur auf das Ammoniak.

Beim blofsen Anblick der entwickelten Gasvolume, 112 Kohlensäure und 214 Ammoniak, sieht man, dafs sie in dem Verhältnifs 1:2 stehen, also in demselben, worin sie das gewöhnliche basisch-kohlensaure Ammoniak bilden. Wenn man aber von diesem die Bestandtheile des Harnstoffs abzieht, so bleiben Sauerstoff und Wasserstoff genau in dem Verhältnifs der Wasserbildung übrig. Denn

Basisch-kohlensaures Ammoniak	$= N^4 H^{12} C^2 O^4$
Harnstoff	$= N^4 H^8 \; C^2 O^2$
Wasser	$H^4 \quad O^2$,

woraus folgt, dafs ein Atom Harnstoff, um in kohlensaures Ammoniak überzugehen, zwei Atome Wasser aufnimmt. 754 Harnstoff nehmen also 225 Wasser auf, oder 100 Harnstoff nehmen 29,8 Wasser auf, was mit der, durch den Versuch gefundenen, Gewichtsvermehrung übereinstimmt.

Das Oxamid und der Harnstoff gehören also zu einer Klasse von Thierstoffen, welche unwiderleglich die Eigenschaft besitzt, das Wasser unter dem Einflufs von Kali und Schwefelsäure zu zersetzen, um Ammoniak und Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs zu bilden.

Ich will die Betrachtungen nicht wiederholen, die mich zu der Annahme geführt haben, dafs das Oxamid eine Verbindung von nachstehender Form ist:

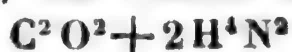
$$C^2 O^2 + H^4 N^2.$$

Wendet man dieselbe Ansicht auf den Harnstoff an, so sieht man, dafs dieser durch die Formel:

$$C^2 O^2 + 2 H^4 N^2$$

ausgedrückt werden kann. Es folgt daraus, dafs das Oxamid und der Harnstoff angesehen werden können als Verbindungen von Kohlenoxyd und einem besonderen Hydrogenazotür, von welchem letzteren der Harnstoff doppelt so viel als das Oxamid enthält *). Es ist daraus

*) Es sey mir hier die Bemerkung erlaubt, dafs die Zusammensetzung des Harnstoffs, abgesehen von ihrer Beziehung zu der des Oxamids, auf welche ich bereits im vorigen Bande dieser Annalen S. 629. aufmerksam machte, noch eine andere Hypothese gestattet, die, selbst wenn sie für den gegenwärtigen Fall nicht bewährt gefunden würde, einige Beachtung zu verdienen scheint. Der Harnstoff nämlich, den Dumas als eine Verbindung von



$$C^2 O^2 + 2 H^4 N^2$$

von Kohlenoxyd und seinem Hydrogenazotür ansieht, läfst sich auch als

$$C^2 N^2 + H^4 N^2 + H^4 O^2$$

leicht zu ersehen, weshalb das Kohlenoxyd beim Oxamid in Oxalsäure, und beim Harnstoff in Kohlensäure übergeht. Der Zufall will, daſs die beiden von mir untersuchten Substanzen zwei schon bekannte Säuren des Kohlenstoffs geben; allein diese Wirkungsweise wird auch zur Entdeckung neuer Säuren führen.

Es ist, wie ich glaube, wohl klar, daſs das Oxamid und der Harnstoff in Beziehung zu einander stehen, und daſs die Annahmen, die für einen dieser Körper gemacht sind, auch Anwendung auf den andern finden. Man kann zwar den Harnstoff als cyanigsaures Ammoniak betrachten, allein diese Ansicht paſst nicht auf das Oxamid, dessen Zusammensetzung unmöglich auf eine analoge Art dargestellt werden kann, da Kohlenstoff und Stickstoff bei ihm in gleichem Verhältnisse wie im Cyan stehen, ohne Stickstoff im Ueberschuſs.

Betrachtet man dagegen den Harnstoff auf meine Weise, so bietet sich zwischen ihm und dem Ammoniak

als eine wasserhaltige Verbindung von Cyan mit jenem Azotür betrachten. Diese Ansicht setzt voraus, daſs das Ammoniak eine Verbindung von jenem Azotür, als Radical, mit Wasserstoff sey, und daſs dieser Wasserstoff mit dem Sauerstoff der cyanigen Säure zu Wasser zusammentrete, wozu er gerade in hinlänglicher Menge da ist. Diese Hypothese ist die Umkehrung der Theorie der Wasserstoffsäuren; man wird sie die Theorie der Wasserstoffbasen nennen können, wenn es dereinst gelingt, zum Ammòniak noch mehrere Glieder dieser Klasse von Verbindungen zu entdecken und die Radicale derselben zu isoliren, was zunächst für das Dumas'sche Hydrogenazotür sehr wünschenswerth seyn würde. Ich hatte mir diese Ansicht von der Zusammensetzung des Harnstoffs gebildet ehe mir die im obigen Aufsatz ausgesprochenen Ideen von Dumas bekannt waren, muſs aber bekennen, daſs ich vor der Hand keinen groſsen Werth auf sie lege, da sie, eben so wenig wie die Dumas'sche Ansicht, eine genügende Erklärung von den räthselhaften Erscheinungen der trocknen Destillation des Harnstoffs und von andern noch nicht öffentlich bekannt gemachten Thatsachen liefert. Beide Ansichten können indeſs als Leitfaden zu einer Reihe interessanter Versuche dienen. *P.*

noch eine andere merkwürdige Analogie dar. Das oxalsaure Ammoniak, in dem es Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse der Wasserbildung verliert, kann sich in Oxamid verwandeln. Es ist leicht zu ersehen, dafs das basisch-kohlensaure Ammoniak durch denselben Procefs Harnstoff geben würde. Es wäre möglich, diefs durch einen Versuch zu erweisen.

Es ist nicht überflüssig zu bemerken, dafs das Hydrogenazotür, dessen Existenz ich geneigt bin im Oxamid und im Harnstoff anzunehmen, dieselbe Zusammensetzung hat wie das Phosphorwasserstoffgas in Maximo von Phosphor nach meinen Versuchen, welche durch die zahlreichen Arbeiten des Hrn. H. Rose nicht widerlegt worden sind.

Welche Folgerung man aus dieser Notiz auch ziehen will, so beweist sie doch, dafs der Harnstoff sich zum basisch-kohlensauren Ammoniak verhält, wie das Oxamid zum oxalsauren Ammoniak. Ich habe mir vorgenommen, bald zu zeigen, dafs es andere analoge Typen giebt, um welche sich alle organische Substanzen ordnen.

IV. *Untersuchungen über das Knallgold; von Hrn. J. Dumas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 167.)

Schon vor sehr langer Zeit hat Basilius Valentinus die merkwürdigen Eigenschaften des Knallgoldes kennen gelehrt, und wenn man bedenkt, dafs fast alle Chemiker sich mit der Untersuchung dieser und analoger Substanzen beschäftigt haben, so darf man sich wohl wundern, dafs die Zusammensetzung des Knallgoldes noch nicht bekannt ist.

sie ist an die grofse Analogie, welche die heutige Chemie zwischen den Oxyden und allen Verbindungen der Metalle mit unmetallischen Körpern erkennt, konnte nur erst in gegenwärtiger Zeit entstehen. Sie betrachtet das Knallgold als einen den Salzen analogen Körper, worin das Goldazotür die Rolle der Säure und das Ammoniak die Rolle der Base spielt.

Um zu einer strengen Lösung dieser interessanten Aufgabe zu gelangen, konnte ich nicht bei Versuchen mit Reagentien stehen bleiben. Es bedurfte einer absoluten Analyse. In der That müssen das Ammoniür, das Azotür und das ammoniakalische Azotür sich fast auf gleiche Weise gegen die verschiedenen Agentien verhalten und zu denselben Producten Anlafs geben, obgleich ihre innere Natur sehr verschieden ist.

Ich untersuchte zunächst das Knallgold, welches durch Zersetzung des Goldchlorürs mit einem Ueberschufs von Ammoniak bereitet worden war. Der Niederschlag, nachdem er auf ein Filtrum gebracht und durch Abgiefsen gewaschen war, wurde bei 100° auf einem Wasserbade mit grofser Sorgfalt getrocknet.

Ich habe mich überzeugt, dafs, wenn man das Knallgold jäh bis 143° C. erhitzt, es immer mit seiner gewohnten Heftigkeit verpufft. Ich habe versucht, die Producte der Explosion aufzufangen. Das Knallgold mit Kieselerde im zarten Staube vermengt und in einer Glasröhre gelinde erhitzt, zersetzt sich mit Decrepitation, und oft mit solcher Explosion, dafs die Gefäfse zerschmettert werden, und man sehr grofsen Gefahren ausgesetzt ist, wenn man nicht alle in dergleichen Fällen üblichen Vorsichtsmafsregeln ergreift.

Ich habe niemals auf diese Weise mit so grofsen Mengen Knallgold arbeiten können, dafs ich ein entscheidendes Resultat bekommen hätte.

Nicht glücklicher war ich, als ich versuchte aus einer Beobachtung von Bergmann Nutzen zu ziehen, ob-

obgleich sie ganz wahr ist. Nach diesem berühmten Chemiker, dem wir die beste der vorhandenen Arbeiten über das Knallgold verdanken, würde es hinreichand seyn, dasselbe einer sehr lang anhaltenden Wärme auszusetzen, um ihm seine Detonationsfähigkeit zu nehmen. Wenn man das Knallgold einige Stunden lang in der Temperatur 100° erhält, wird es dergestalt detonirend, dafs man es kaum berühren kann. Es ist dann in seiner Zusammensetzung geändert, allein ich habe es in diesem Zustande nicht analysiren können. Wenn man es einer stärkeren Hitze aussetzt, verhält es sich ganz anders, wie es auch Bergmann gesehen hat. Gewifs ist, dafs, wenn man das Knallgold einige Stunden lang bis 130° C. erhitzt, und darauf seine Temperatur eben so lange bis 140° C. erhöht, man es dann bis 150° oder 160° erhitzen kann, ohne dafs es detonirt. Verlängert man so die Erwärmung bei jedem Temperaturintervall, dem man es aussetzt, so kann man es zuletzt rothglühen, ohne dafs es explodirt. Es bleibt alsdann nur metallisches Gold zurück.

Könnte man die entweichenden Producte auffangen, so würde es anscheinend leicht seyn, diese Eigenschaft zu einer Analyse des Knallgoldes zu benutzen. Allein da das Atomengewicht des Goldes sehr grofs ist, und das der übrigen Substanzen, die etwa im Knallgold vorhanden sind, dagegen sehr klein, so müfste man mit einer ziemlich grofsen Masse arbeiten, um ein genaues Resultat zu erhalten. Der Versuch, der mit einigen Milligrammen Gold sehr leicht gelingt, wird aber bei einigen Decigrammen sehr gefährlich. Es treten furchtbare Explosionen ein, und die unaufhörliche Sorgfalt, welche erforderlich ist, um den Apparat in der beabsichtigten Temperatur zu erhalten, machen diese Versuche so gefährlich, dafs es nicht räthlich ist, sich mit ihnen einzulassen.

Betrachtete ich das Knallgold als ein Ammoniür oder als ein Azotür, so glaubte ich nur von der Wirkung des Chlors eine strenge und ausführbare Analyse erwarten zu

dürfen; betrachtete ich es aber als ein ammoniakalisches Goldazotür, so schöpfte ich die Hoffnung, daſs die leicht reducirbaren Oxyde mir eine Analyse erlauben würden.

Aufgemuntert durch den Erfolg, mit welchem die HH. Gay-Lussac und Liebig das Kupferoxyd zur Analyse des Knallsilbers anwandten, machte ich Gemenge von Knallgold und Kupferoxyd, und ich hatte die Genugthuung, daſs die Zersetzung immer ohne Explosion vor sich ging. Wenn das Gemenge recht innig gemacht ist, verhält es sich über dem Feuer wie ein Gemenge von Kupferoxyd und irgend einer organischen Substanz. Ist es weniger gut bereitet, so geschieht die Zersetzung des Knallgoldes unter Verknisterung; allein diese geht in keinem Falle so weit, daſs der Versuch gestört würde. Ich habe bei Anwendung dieses Verfahrens niemals eine Explosion erlebt, weder beim Mengen der Substanzen, noch beim Erhitzen des fertigen Gemenges.

Ich habe daher das Knallgold analysiren können, wie wenn ich es mit einer thierischen Substanz zu thun hätte. Zu dem Ende mischte ich das Knallgold mit dem 20- bis 30fachen seines Gewichtes an Kupferoxyd, und brachte das Gemenge in eine Glasröhre. Bei dem ersten Versuch füllte ich diese Röhre mit Kupferspänen; späterhin lieſs ich diese aber fort. Es bildete sich kein Stickstoffoxyd. Das Kupfer bringt die Unbequemlichkeit mit sich, daſs man, um dessen Oxydation und das Verschwinden der kleinen Sauerstoffmenge in der Luft der Röhren zu verhindern, den Apparat vor dem Versuch mit Kohlensäure füllen muſs. Diese Fehlerquelle durfte hier, wegen der erhaltenen geringen Gasmenge, nicht vernachläſsigt werden. Das Gemenge wurde nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt und die Gase in dem gewöhnlichen Apparat zu organischen Analysen gesammelt.

Wenn das Gemenge schlecht bereitet ist, entstehen kleine Explosionen oder vielmehr Decrepitationen. In diesem Falle entwickelt sich Ammoniakgas und oft in

solcher Quantität, daſs man sich unmöglich darin täuschen kann.

Die Versuche des Hrn. Despretz über die Reaction des Ammoniaks auf das Kupfer beweisen, daſs bei ziemlich hoher Temperatur ein Kupferazotür existiren kann. Bei Glasröhren ist man hinsichtlich der Temperatur so beschränkt, daſs möglicherweise das Ammoniak, durch Einwirkung auf das Kupferoxyd, Wasser und Kupferazotür bilden könnte *). Ich habe gesucht diesen Zweifel zu heben und mich gegen diese Fehlerquelle sicher zu stellen.

Ich nahm daher, statt des Kupferoxyds, sehr reines Massicot. Dieses war durch Glühen von krystallisirtem essigsauren Bleioxyd bereitet. So dargestellt enthält es zwar immer eine mehr oder weniger beträchtliche Menge metallischen Bleies; allein die Gegenwart dieses kann den Versuch nicht stören.

Ich wage es zwar nicht ganz bestimmt auszusprechen, muſs aber doch sagen, daſs das Massicot mir immer etwas mehr Gas als das Kupferoxyd geliefert hat, und daſs die Mengen bei den verschiedenen Versuchen gleichförmiger waren.

100 Theile Knallgold gaben übrigens 9,7 und 9,9 Stickstoff; dieſs entspricht dem Maximum, welches das Kupferoxyd lieferte.

Wenn man Massicot gebraucht, muſs man sich vor der Kohlensäure in Acht nehmen, die es enthalten und bei der Zersetzung entweichen lassen könnte. Zu dem Ende braucht man nur in die Glocke, welche das Gas aufnimmt, eine Lösung von kaustischem Kali zu stellen,

*) Savart's Versuche (diese Ann. Bd. 89. S. 172., welche mit denen von Depretz, in Bd. 93. S. 296., im Ganzen übereinkommen) veranlaſsten mich, sagt Berzelius in seinem 9ten Jahresbericht, Kupferoxyd durch Ammoniakgas in gelinder Hitze zu zersetzen, um zu sehen, ob sich vielleicht Kupfer und Stickstoff im *Statu nascenti* mit einander vereinigen würden. Allein das erhaltene Kupfer hatte alle Eigenschaften des reinen, und genau das Gewicht, welches dem angewandten Oxyde entsprach. *P.*

wodurch die Kohlensäure in dem Maafse, als sie dahin gelangt, absorbirt wird. Man mifst die Gase nicht eher als nach einigen Stunden, oder nachdem ihr Volumen sich nicht mehr verändert.

Um die Gase hinsichtlich des Wasserdampfs in constanter Sättigung zu erhalten, mufs man in den oberen Theil der Röhre, durch welche sie in die Glocke gelangen, einen benäfsten Papier- oder Leinwandstreifen stecken. Da die Dämpfe der Kalilösung eine geringere Spannung haben, als die von reinem Wasser, so könnte man ohne diese Vorsicht in Fehler verfallen.

Bei der Analyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen kann diefs Verfahren von einigem Nutzen seyn, da es ein Mittel ist, den Stickstoff absolut und von der Kohlensäure unabhängig zu bestimmen. Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, davon Gebrauch zu machen; allein ich bin überzeugt, dafs es sehr zuverläfsige Resultate liefern würde.

Aus 100 Th. Knallgold, das wenig gewaschen und kalt im Vacuo getrocknet worden war, bekam ich 9,5 oder 9,88 Stickstoff.

Im Laufe meiner Versuche, wo ich sehr oft Knallgold zu bereiten hatte, mufste ich erstaunen über die Schwierigkeit, mit der es sich auswaschen läfst. Um zu ermitteln, ob Chlor ein Bestandtheil dieser Verbindung sey, habe ich Knallgold analysirt, das drei Tage hindurch mit siedendem Wasser ausgesüfst worden war; allein obgleich die Menge dieses Knallgoldes nur 2 bis 3 Decigrm. betrug, trübte das Waschwasser dennoch salpetersaures Silber. Ich erhielt alsdann 9 und 9,5 Stickstoff auf 100 dieses Knallgoldes. Das angewandte Kupfer- oder Bleioxyd hatte 3 oder 4 Procent Chlor zurückgehalten, woraus hervorzugehen scheint, dafs das Chlor nicht als chlorwasserstoffsaures Ammoniak im Knallgold enthalten ist.

Ich habe mir kein Knallgold verschaffen können, das weniger als 8 Procent Stickstoff gegeben hätte; obgleich

ich mit 2 oder 3 Decigrammen arbeitete, und diese mehrere Tage lang mit siedendem Wasser gewaschen hatte, bis das Wasser vom salpetersauren Silberoxyd fast nicht mehr getrübt wurde.

Zur Bestimmung des Goldes bediente ich mich eines sehr einfachen und genauen Mittels. Es besteht darin, dafs man das Knallgold mit dem Zehnfachen seines Gewichts an Schwefelblumen vermischt, und das Gemenge gelinde erhitzt. Ungefähr bei 150° schwellt die Masse auf; es entwickelt sich Gas und der Schwefeldampf entzündet sich. Wenn aller Schwefel verschwunden ist, verstärkt man die Hitze bis zum Rothglühen, worauf man als Rückstand metallisches Gold bekommt.

Nach Abzug des Rückstandes, den der angewandte Schwefel hinterliefs und der nur auf zwei Millimeter stieg, wichen die erhaltenen Resultate wenig von einander ab. Aus 100 Theilen Knallgold bekam ich 73 oder 74 metallisches Gold. Proust hatte aus 100 Th. Knallgold, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, 73 metallisches Gold erhalten.

Um den Wasserstoff zu bestimmen, verbrannte ich das Knallgold mittelst Kupferoxyd. Das Gemenge wurde in eine Röhre gebracht, mit dieser gewogen, und der Verlust nach der Verbrennung bestimmt. Auf 0,1 Knallgold betrug der Verlust 0,036 bis 0,039. Dieser Verlust rührt her einerseits vom Stickstoff und andrerseits vom Wasser, welches man ohne allen Zweifel erhält, so wie vom Sauerstoff, welchen das Kupferoxyd geliefert hat; denn bei allen Versuchen wurde eine sehr merkliche Menge des Oxyds reducirt.

Um das Chlor zu bestimmen, nahm ich die Rückstände von der Analyse mit Kupferoxyd und behandelte sie mit kohlensaurem Natron. 0,1 Knallgold lieferten 0,018 Chlorsilber, entsprechend 0,0045 Chlor.

Man hat demnach durch diese Processe aus 100 Th. Gold erhalten:

Metallisches Gold	. . .	73,0
Stickstoff	. . . .	9,88
Chlor	. . . .	4,50
		87,38.

Diese Resultate müssen nach folgenden Betrachtungen berichtigt werden. Goldchlorür mufs bei Einwirkung auf Ammoniak ein Goldazotür geben, bestehend aus einem Atome Gold und einem Atome Stickstoff; denn

1 At. Goldchlorür = 1 At. Gold + 3 At. Chlor

2 At. Ammoniak = 1 At. Stickstoff + 3 At. Wasserstoff,

was, wie man sieht, Chlorwasserstoffsäure und Goldazotür liefern würde.

Aber 73:9,88::1243:170, d. h. wie ein Atom Gold zu zwei Atomen Stickstoff. Es giebt demnach im Knallgold auf zwei Atomen Stickstoff ein Atom Gold. Da das Chlorür nur so viel Gold enthält, um durch jedes Atom Gold ein einziges Atom Stickstoff in Freiheit zu setzen; so mufs man annehmen, dafs der übrige Stickstoff als Ammoniak darin vorhanden ist.

Diese Folgerung wird durch die Analyse vermittelst Oxyden völlig bestätigt; denn immer findet sich ein sehr beträchtlicher Theil des angewandten Oxyds reducirt. Auch die Ammoniakentwicklung, welche man bemerkt, wenn die Substanz sich mit Explosion zersetzt, ist eine Bestätigung derselben.

Diesem nach würde das Knallgold bestehen aus:

Metallischem Gold	. . . .	73,0
Stickstoff	. . . .	5,0
Ammoniak	. . . .	6,0
Chlor	. . . .	4,5
Wasser	. . . .	11,5
		100,0.

Diefs kommt darauf zurück, dafs man hätte 0,022

Wasser auf 0,1 Knallgold erhalten müssen, während man 0,026 bekam. Dieser Unterschied kann nicht sehr überraschen; doch habe ich mehrere Versuche gemacht, um das Wasser direct zu bestimmen. Mit Chlorcalcium aufgefangen, wog es 0,018 auf 0,1 Knallgold.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der überein, die aus folgender Formel hervorgeht:

$$(Au^4 N^4 + N^4 H^{12}) + (Au^2 Ch^2 + N^4 H^{12}) + O^9 H^{18}.$$

Denn diese würde geben:

					Gefunden.
6	At.	Gold	=7458	oder 73,6	73,00
12	—	Stickstoff	=1062	10,4	9,88
2	—	Chlor	= 442	4,3	4,50
42	—	Wasserstoff	= 263	2,6	2,20
9	—	Sauerstoff	= 900	9,1	10,42
			10125	100,0	100,00.

100 Th. Gold würden hienach 135 Knallgold geben; nach Scheele und andern Chemikern geben dieselben 133 Knallgold. Ich habe diesen Versuch nicht wiederholt; er ist keiner großen Genauigkeit fähig, da das Waschwasser anfänglich immer gefärbt ist.

Schon Scheele hat beobachtet, wenn ich mich nicht irre, denn ich kann die Stelle, wo dieser berühmte Chemiker dieses Umstandes erwähnt, nicht auffinden, daſs im Knallgold mehr Ammoniak enthalten ist, als zur Reduction des Goldoxyds erfordert wird.

Es folgt aus den vorhergehenden Untersuchungen, daſs das gewöhnliche Knallgold eine Verbindung ist von zwei Atomen ammoniakalischen Goldazotürs und einem Atome ammoniakalischen Goldsubchlorürs, mit so viel Wasser als nöthig ist, um den Stickstoff in Ammoniak und alles Gold in Goldoxyd zu verwandeln *).

*) Im Laufe dieser Untersuchungen glaubte ich eine Beobachtung gemacht zu haben, die deren Resultate zu verificiren fähig sey. Das Knallgold löst sich kalt in Chlorwasserstoffsäure; allein es

Wenn man diese Verbindung sehr lange mit siedendem Wasser wäscht, so wird das ammoniakalische Chlorür zerstört, und das Chlor in chlorwasserstoffsaures Ammoniak verwandelt. Es bleibt alsdann ein ammoniakalisches Sub-Azotür, wie es die folgende Formel ausdrückt.

Hat man ammoniakalisches Sub-Chlorür

$$= Au^6 Ch^6 + N^{12} H^{36}$$

und nimmt davon chlorwasserstoffsaures Ammoniak

$$= H^6 Ch^6 + N^8 H^{24},$$

so bleibt ammoniakalisches Sub-Azotür

$$= Au^6 N^2 + N^2 H^6.$$

Diefs erklärt, weshalb die sehr lange fortgesetzten Auswaschungen die Menge des Stickstoffs im Knallgold verringern. Allein die Wirkung dieser Auswaschungen ist dennoch niemals vollständig und es bleibt immer Chlor im Rückstand.

Obgleich das Knallgold das zur Erzeugung von Ammoniak und Goldoxyd nöthige Wasser enthält, so läfst doch die Formel dieser Verbindung keine Ungewifsheit über den Zustand des darin enthaltenen Sauerstoffs. Er ist ohne Zweifel als Wasser da.

Scheele und Bergmann haben gezeigt, dafs das Goldoxyd, mit Ammoniak behandelt, in eine verknallende Verbindung übergeht. Unzweifelhaft ist diese Verbindung von der vorhergehenden verschieden. Um eine genaue Idee von ihrer Zusammensetzung zu erhalten, unterwarf ich sie einer Analyse, nach demselben Verfahren, wie das gewöhnliche Knallgold.

Ich verschaffte mir das Goldoxyd, indem ich Goldchlorür, das bis zum eben beginnenden Schmelzen abgedampft war, in Wasser löste. Die siedende Flüssigkeit,

bleibt immer ein Rückstand. Vielleicht, dafs die Säure das ammoniakalische Azotür in Goldchlorür und chlorwasserstoffsaures Ammoniak umwandelt, und Goldsubchlorür zurückläfst. Andere Geschäfte haben mir nicht erlaubt, diese Reaction näher zu untersuchen.

mit Baryt behandelt, gab einen Niederschlag von goldsaurem Baryt, dem seine Basis durch verdünnte Salpetersäure entzogen wurde. Das zurückbleibende Goldoxyd, wohl gewaschen und recht rein, wurde 24 Stunden lang mit concentrirtem Ammoniak übergossen. Das Pulver wurde durch Abgiefsen ausgesüfst, dann auf ein Filtrum gebracht, und bei 100° getrocknet.

Diefs Pulver ist von dunkel-olivengrüner oder grauer Farbe. Es detonirt stark, aber sein Ansehen erlaubt nicht es mit dem gewöhnlichen Knallgold zu verwechseln.

100 Theile dieses Pulvers, mit Schwefel behandelt, gaben 76,5 und 75,7 metallisches Gold. Diese beiden Resultate sind mit zwei für sich bereiteten Pulvern erhalten worden.

Der Stickstoffgehalt, durch Kupferoxyd bestimmt, betrug 8 bis 9 Procent. Immer war Kupfer reducirt worden.

Diese Resultate genügen zum Beweise, dafs das Pulver, welches man durch Behandlung des Goldoxyds mit Ammoniak erhält, ein ammoniakalisches Azotür-Hydrat ist, gemäfs der Formel:

$$Au^2N^2 + N^2H^6 + H^6O^3.$$

Denn diese gäbe:

					Gefunden.
2	At.	Gold	=2486	oder 77,6	76,1
4	—	Stickstoff	= 354	11,0	9,0
12	—	Wasserstoff	= 75	2,3	14,9
3	—	Sauerstoff	= 300	9,1	
			3215	100,0	100,0.

Bei dieser Analyse habe ich nicht Stickstoff genug erhalten, allein viel zu viel für ein Azotür, und also um so mehr zu viel für ein Ammoniür. Das reducirte Kupfer deutete überdiefs immer auf Gegenwart von überschüssigem Ammoniak. Es ist möglich, dafs das ammoniakalische Azotür bei der Austrocknung etwas Ammoniak verliere.

Bergmann fand, dafs 100 Goldoxyd, bei Behandlung mit Ammoniak, 120 Knallgold geben. Nach dem obigen gäben 100 Goldoxyd, 118 Knallgold. Die Uebereinstimmung dieser Resultate kann nöthigenfalls die von mir aufgestellte Formel rechtfertigen.

Ich habe bei diesen Versuchen getrachtet, mich gegen alle die Fehlerquellen sicher zu stellen, die sich bei Analysen darbieten, wo man mit so geringen Mengen zu arbeiten gezwungen ist. Ich habe mich bemüht, die Apparate so abzuändern, und Methoden von solcher Genauigkeit anzuwenden, dafs dieser Nachtheil aufgewogen werden konnte. Indefs, da das Resultat, zu welchem ich gelangt bin, sich sehr von dem allgemein angenommenen entfernt, so fürchte ich zu weit zu gehen, wenn ich es auf alle bekannten Ammoniüre anwenden wollte. Ich glaube vielmehr, dafs man, um alle Fehler zu vermeiden, jedes für sich analysiren müsse. Der Gang, den ich bei dieser Analyse befolgt habe, mufs anwendbar seyn auf die Analyse des Knallsilbers, dessen Natur die interessanten Versuche des Hrn. Serullas *) keineswegs kennen gelehrt haben. Die Ammoniüre verhalten sich zu den Azotüren, wie die Hydrachlorate zu den Chlorüren. Die unter Einwirkung des Wassers stattfindenden Reactionen sind bei beiden gleich, so dafs man die Frage nur mit Hülfe einer vollständigen Analyse oder vielmehr durch Untersuchung ihres Verhaltens auf trocknem Wege gegen verschiedene Körper entscheiden kann.

*) Diese Ann. Bd. 93. S. 318. P.

V. *Zur Wärmelehre, besonders in Hinsicht auf das Leitungsvermögen des Platins;* *von N. W. Fischer in Breslau.*

(Vorgelesen in der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, den 6. October 1830.)

Es giebt Qualitäten, die wir niemals an den Körpern in ihrer absoluten Vollkommenheit, sondern nur in einem relativen Grade antreffen, oder, und eigentlicher, wir gelangen zu dem reinen Begriff der Qualität nur durch Abstraction der verschiedenen Grade derselben, mit denen wir die Körper begabt finden. Zu diesen Qualitäten gehört auch die Eigenschaft der Körper, die Wärme — so wie die Elektricität — zu leiten. Wenn wir demnach die Körper in Leiter und Nichtleiter eintheilen, so ist dieses, wie bekannt, nur in einem sehr relativen Sinne zu verstehen, und weit richtiger und allgemeiner ist die Eintheilung in gute und schlechte Leiter, obgleich auch hier keine strenge Scheidung statt findet. Nach dem Begriff eines Wärmeleiters im absoluten Sinne müfste dieser die ihm mitgetheilte Wärme unmittelbar von einer Stelle zur andern fortleiten, so dafs zu keiner Zeit ein Unterschied in der Temperatur zwischen der Stelle, welche unmittelbar erhitzt wird und jeder entfernten wahrgenommen werden kann, — vorausgesetzt, dafs die umgebenden Körper, wie die Luft etc., entweder kein oder ein an allen Theilen gleiches Entziehen der Wärme bewirken, — da hingegen bei den besten Leitern unter den Metallen eine bedeutende Zeit verstreicht, ehe die an dem einen Ende erregte Wärme an einer entfernten Stelle wahrgenommen wird. Ebenso findet immer eine bedeutende Verschiedenheit zwischen der Temperatur dieses, mit der Quelle der Wärme in Berührung stehenden Endes und den ent-

fernten Stellen statt, und zwar ist dieser Unterschied um so bedeutender, je entfernter eben diese Stellen von dem erhitzten Ende sind, was freilich von der umgebenden Luft, aber doch nicht ausschliefslich von ihr allein, herrührt. Der verschiedene Grad der Wärmeleitung bei den verschiedenen Körpern ist daher durch die Entfernung von dem auf gleiche Art erhitzten Ende bestimmt worden, in welcher ein und dieselbe Temperatur erzeugt worden ist, und diese ist entweder durch ein und dieselbe Wirkung der Wärme, wie z. B. durch das Schmelzen des Wachses, womit die Metallstäbe überzogen worden sind, oder durch das Thermometer wahrgenommen worden. Der Grad der Leitung wird in gradem Verhältnifs mit dieser Entfernung von dem erhitzten Ende gesetzt, bei welcher dieselbe Temperatur wahrgenommen wird, oder in gradem Verhältnifs mit der Wärme, welche bei gleicher Entfernung statt findet. Nach der letztern Bestimmung hat Despretz das Leitungsvermögen mehrerer Körper, besonders der Metalle, bestimmt, doch nicht, indem er das Vermögen, die Wärme zu leiten, mit der in einer gleichen Entfernung von dem erhitzten Ende erregten Wärmegrade geradezu in Proportion setzt, sondern mit der Zahl (dem Quotienten), welche erhalten wird, wenn die Ueberschüsse der Wärme — über die Temperatur der Luft, — welche zwei Thermometer zeigen, mit dem Wärmeüberschufs des zwischen ihnen liegenden dividirt werden.

So wenig nun auch die frühern Versuche von Ingenhoufs, Ure u. a., durch welche das Leitungsvermögen durch die Entfernung vom erhitzten Ende bestimmt worden ist, in welcher das Wachs, womit die Metalle überzogen waren, zum Schmelzen kam, irgend einen Vergleich mit den von Despretz angestellten in Hinsicht der Sorgfalt, Genauigkeit und noch vielweniger in Hinsicht eines wirklichen Zahlenverhältnisses aushalten können, so müfste dennoch die Ordnung der Metalle dieselbe bleiben, da,

so verschieden auch diese Methoden, dennoch das Princip, worauf sie beruhen, dasselbe ist, und unmöglich nach diesen früheren Versuchen das Kupfer, Zinn, Eisen u. s. w. dem Platin vorangehen, welches nach Despretz unmittelbar dem Golde folgt, allen übrigen hingegen, selbst dem Silber voransteht. Aber auch abgesehen von diesen frühern Versuchen widerspricht die Despretz'sche Angabe über die Stelle des Platins in der Metallreihe so sehr den gewöhnlichen Erfahrungen über das Verhalten des Platins beim Erhitzen, dafs es mir von vorn herein klar war, dafs nur durch verschiedene Umstände, welche bei den Versuchen obgewaltet haben, so ganz widersprechende Resultate erhalten worden sind. Vorzüglich sind es folgende Umstände, welche hier einen wesentlichen Einflufs ausüben: 1) die Dicke des angewandten Metalls und 2) die Temperatur, bis zu welcher das eine Ende erhitzt worden ist. Despretz hat Prismen von mehr als 0,9 Zoll (21$^{mm.}$) angewandt, und das eine Ende durch eine Argand'sche Lampe erhitzt (bis zu welcher Temperatur ist zwar nicht angegeben, ja aus dem, was von seiner Arbeit bekannt geworden ist, durch den Bericht von Gay-Lussac, *Ann. de Chim. et Phys. Tom. XIX.* 97. und die von ihm mitgetheilten Resultate *Annal. de Chim. et Phys. Tom. XXXVI.* 422., denn seine Abhandlung selbst ist, so viel ich weifs, noch nicht erschienen, geht nicht einmal mit Bestimmtheit hervor, ob alle Metalle gleich erhitzt worden sind, da er die Erhitzung nur so weit vorzunehmen schien [die Lampe regulirte] bis das erste Thermometer eine constante Wärme zeigte). Ingenhoufs hingegen wandte Metalldrähte an, deren Durchmesser freilich nicht angegeben ist, und setzte sie einer gleichen niedrigen Temperatur aus, indem er sie in heifses Oehl tauchte.

Von welchem bedeutenden Einflufs aber diese Umstände auf den Erfolg sind, werden nachstehende Beobachtungen zeigen, mit deren Mittheilung ich zunächst nur

den Zweck verbinde, das verschiedene Leitungsvermögen des Platins nach diesen verschiedenen Umständen im Allgemeinen darzuthun, dann aber auch den, um diejenigen Naturforscher, welche sich eines geeignetern Apparats bedienen können, als mir zu Gebote stand, aufzufordern, das eigenthümliche Verhältnifs dieses verschiedenen Leitungsvermögens näher auszumitteln.

1) Gleich dünne Streifen von Silber, Gold, Kupfer, Platin und Palladium wurden, unter *ziemlich* gleichen Umständen, an dem einen Ende der schwachen Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe ausgesetzt, und in gleicher Entfernung von dem erhitzten Ende mit der Hand gehalten. Die Wärme theilte sich nach der angegebenen Ordnung bei den ersten drei Metallen schnell der gehaltenen Stelle mit, und erhitzte sie dergestalt, dafs sie kaum mehr gehalten werden konnte; bei den letztern beiden wurde erst selbst nach längerer Zeit nur eine sehr geringe Wärme wahrgenommen; obgleich das der Flamme ausgesetzte Ende derselben sofort hellroth glühte, was wieder bei keinem der ersten der Fall war; d. h. Silber, Gold, Kupfer konnten, selbst an einer von dem erhitzten Ende weit entfernteren Stelle, nicht so lange mit der Hand gehalten werden, bis sie glühend wurden, was beim Platin und Palladium in wenigen Sekunden der Fall ist.

2) Bei fernerer Einwirkung der Hitze pflanzt sich die Wärme bei den ersten drei Metallen immer weiter fort, so dafs sie nur immer entfernter von dem erhitzten Ende gehalten werden können; bei den letztern beiden hingegen findet dieses sehr unbedeutend statt, so dafs z. B. nach 10 Minuten langem Glühen der Silberstreifen kaum noch in der Entfernung von 6 Zoll vom glühenden Ende gehalten werden kann, während das Platin in einer Entfernung von 2 Zoll weit weniger erhitzt ist.

3) Ganz dieser Wahrnehmung durch das Gefühl ist auch das Schmelzen des Wachses, womit die Metallstreifen überzogen waren, entsprechend, und hier kann schon

ein näheres Verhältniſs des Leitungsvermögens beobachtet werden, nachdem die Ordnung der Metalle folgende ist: Silber, Kupfer, Gold *), Palladium und Platin.

4) So wie die Fortpflanzung der Wärme, während des fortgesetzten Erhitzens an dem einen Ende, so erfolgt sie auch, wie natürlich, in der ersten Zeit, wenn der Streifen aus der Flamme genommen wird, so daſs bei einer bestimmten Entfernung, bei welcher man während des Erhitzens keine Wärme wahrgenommen hat, sie jetzt sehr deutlich und nach dem Verhältniſs dieser Entfernung ebenfalls unerträglich werden kann. Auch hier findet der doppelte Unterschied zwischen den ersten dreien und den letzten beiden Metallen statt, indem diese letztern *a*) beim Erhitzen bis zum hellen Rothglühen die Wärme kaum bis zur Hälfte der Entfernung zeigen, bis zu welcher sie beim Silber etc., selbst wenn es nur kurze Zeit der Flamme ausgesetzt war, wahrgenommen wird, und *b*) weit schneller die Wärme fortpflanzen, wenn das glühende Ende aus der Flamme genommen wird, als so lange es in der Flamme bleibt.

5) Der Unterschied in der Fortpflanzung der Wärme findet in weit geringerem Grade bei Anwendung einer niedrigern Temperatur statt, so z. B., wenn das Ende in kochendes Wasser gesteckt wird, indem beim Silber etc. die Stelle, bis zu welcher das Wachs schmilzt, bei weitem mehr von der absteht, bei welcher es, wenn das Ende der Flamme ausgesetzt wurde, geschmolzen ist, als dieſs beim Platin der Fall ist, oder mit andern Worten, bei Anwendung dieses niedrigern Wärmegrades findet ein weit geringerer Unterschied in Hinsicht der Fortpflanzung der

*) Ich habe bereits oben angedeutet, daſs die Umstände, unter welchen diese Versuche angestellt worden sind, nicht ganz gleich waren, so namentlich war der Goldstreifen nicht von reinem Metall, sondern von gewöhnlich legirtem Golde, was vielleicht der Grund der Abweichung zwischen dieser und der von Despretz angegebenen Ordnung, nach welcher dieses Metall den höchsten Grad der Wärmeleitung besitzt, seyn mag.

Wärme zwischen Silber und Platin, als bei Anwendung der Glühhitze statt.

Wenn diesemnach das Platin den andern Metallen in dem Leitungsvermögen dergestalt sehr nachsteht, als es bei gleichen Umständen die an dem einen Ende einströmende Wärme weder so weit noch in dem Grade fortpflanzt, wie Silber, Kupfer und Gold, so zeigt es hingegen in sofern gleichsam eine sehr grofse Anziehung zur Wärme, als es sehr schnell unter denselben Umständen hellglühend wird, unter denen Silber etc. es in einem weit geringeren Grade und nach längerer Zeit zu werden im Stande ist, was freilich mit von dem verschiedenen Grade der Fortpflanzung abhängt, worin aber der Grund allein nicht liegen kann, weil bei den dünnen Streifen, mit denen ich die Versuche anstellte, das Maximum der Wärme an dem entgegengesetzten Ende schnell erreicht ist, ohne dafs beim Silber das Erglühen nach längerer Zeit erfolgt.

Das Ergebnifs dieser Versuche ist demnach, dafs, unter den angegebenen Umständen, das Platin ein ganz anderes Verhältnifs zur Wärme zeigt, als unter denen Despretz seine Untersuchungen angestellt hat, und dafs namentlich unter den hier aufgestellten die Stelle, welche das Platin in der Metallreihe in Hinsicht der Wärmeleitung einnimmt, eine ganz andere ist, als ihm Despretz einräumt.

Noch verdient folgendes eine nähere Erwähnung:

6) Es ist nicht ohne Einflufs auf die Schnelligkeit der Fortpflanzung der Wärme, wenn das Metall aus der Flamme genommen wird, in welcher Richtung man es hält; namentlich pflanzt sich die Wärme bei senkrechter Richtung weit schneller fort, wenn das erhitzte Ende nach unten, als wenn es umgekehrt nach oben gehalten wird. Man kann dieses bei Anwendung eines bestimmten Hitzegrades sehr leicht wahrnehmen, wenn man schnell mit diesen

diesen Richtungen abwechselt, indem man, sobald das erhitzte Ende nach unten zu gekehrt ist, eine bedeutende Vermehrung der Wärme wahrnimmt, die beim Umkehren nach oben nicht oder sehr unbedeutend zunimmt, was hingegen wieder bei der ersten Richtung statt findet. Es versteht sich von selbst, dafs dieses nur so lange erfolgen wird, als die Wärme überhaupt dem Leitungsvermögen der Metalle und der angewandten Hitze gemäfs noch nicht gleichmäfsig vertheilt ist, daher nur in den ersten Zeitmomenten. Nach dem Angegebenen ist vorzüglich das Platin geeignet, diese Erscheinung zu zeigen *).

7) Die Fortpflanzung der Wärme von dem erhitzten Ende aus nach den entfernten Stellen erfolgt bei weitem schneller, wenn dieses Ende, statt in der Luft, durch eine Flüssigkeit, besonders durch Wasser abgekühlt wird. Man kann diese überraschende Erscheinung sehr leicht wahrnehmen, wenn ein Platin- oder Silberlöffel so lange erhitzt wird, bis der in der Hand gehaltene Stiel eben warm zu werden anfängt, und in den Löffel dann Wasser gegossen wird. Die Hitze theilt sich schnell mit, so dafs der Löffel nicht mehr gehalten werden kann. Dabei verdient noch besonders bemerkt zu werden, dafs diese Fortpflanzung nur dann durch das Wasser beschleunigt wird, wenn die Hitze des Löffels nicht den Grad erreicht hat, bei welcher das Wasser nicht eigentlich verdunstet, sondern das Leidenfrost'sche Phänomen darstellt.

*) Dieses Verhalten, zugleich mit dem besonders beim Platin Angegebenen, nach welchem es beim Hellglühen des einen Endes weit weniger und langsamer die Wärme fortpflanzt, so lange es der Flamme ausgesetzt bleibt, als wenn es ihr entzogen wird, erregt die Vermuthung, als wenn die Wärmestrahlen, welche in das Metall einströmen, die Tendenz hätten, in die Höhe zu steigen; eine Meinung, die auch Alex. von Humboldt, als ich ihm die unter No. 4. angeführte Erscheinung zu zeigen die Ehre hatte, gleich aussprach, ob ich gleich die unter No. 6. angeführte Erscheinung nicht erwähnt hatte.

VI. *Ueber die Natur des Leidenfrost'schen Versuchs;*
von N. W. Fischer zu Breslau.

(Vorgelesen in der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, den 6. October 1830.)

Aufser den frühern Naturforschern haben in neuerer Zeit Döbereiner und Muncke *) Untersuchungen über dieses höchst interessante Phänomen angestellt, und sowohl die Bedingungen, unter welchen es erfolgt, als auch die Natur desselben auszumitteln gesucht. Indem auch ich einen kleinen Beitrag zur Aufklärung dieser Erscheinung in dem Folgenden geben will, schicke ich, mit Uebergehung aller theoretischen Erörterungen, dasjenige voraus, was sich aus den Untersuchungen dieser beiden Naturforscher als Thatsache ergeben hat. Dieses ist:

1) So wie auf verschiedenen Metallen, so wird auch von verschiedenen Flüssigkeiten, wie von Weingeist, Aether, ätherischen Oelen, und auch *vom Quecksilber*, diese Erscheinung eben so wie vom Wasser hervorgebracht (nach Döbereiner), nicht aber von fetten Oelen (nach Muncke).

2) Die Temperatur, die das Wasser bei dieser Erscheinung zeigt, ist ungefähr der Siedepunkt desselben (nach Döbereiner).

3) Es findet kein wahrnehmbarer Abstand zwischen dem Tropfen und der Metallfläche statt, und das Rotiren des Tropfens ist keineswegs diesem Phänomen eigen, sondern rührt nur von der Bewegung, die dem auf die Metallfläche gebrachten Tropfen anfangs ertheilt worden ist und dergl. her (nach Muncke).

Meine Versuche bestätigten vollkommen diese Anga-

*) Diese Annal. Bd. 89. S. 235. P.

ben, nur fand ich, dafs es keineswegs, wie allgemein angenommen wird, gleichgültig ist, bis zu welchem Grade das Metall erhitzt wird, d. h. über den Siedepunkt des Wassers, sondern dafs bei einer starken Glühhitze das Wasser ungeachtet der schwachen Adhäsion zum Metall und der Kugelgestalt dennoch siedet und folglich verdunstet, wodurch auch der Tropfen mehr oder weniger trübe erscheint, welcher hingegen bei dem eigentlichen Phänomen vollkommen klar und durchsichtig bleibt. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man auf das bis zum starken Glühen erhitzte Metall eine verhältnifsmäfsig geringe Menge Wasser bringt, oder indem man das hinreichend erhitzte Metall, nachdem bereits Wasser darauf gebracht worden ist, der fernern Einwirkung gelinder Hitze aussetzt. Ferner fand ich die Temperatur der Wasserkugel vom Siedepunkt, mit Döbereiner, bis zu 56° R., je nachdem ich sie zu Anfang des Versuchs, d. h. indem eben das Wasser auf das erhitzte Metall gebracht worden ist, oder zu Ende desselben, d. h. unmittelbar vor dem Moment untersuchte, in welchem das Wasser die Kugelgestalt verliert, mit dem Metall vollkommen adhärirt und folglich verdunstet. Weit wichtiger für die Theorie dieses Phänomens war das, was ich über das verschiedene Verhalten der verschiedenen Flüssigkeiten beobachtet habe, ein Verhalten, welches bisher aus dem Grunde übersehen worden ist, weil man voraussetzte, dafs, so wie dieser Erscheinung bei den verschiedenen Flüssigkeiten dennoch ein und dieselbe Ursache zum Grunde liege, auch die Wirkung, die etwa neben der Erscheinung selbst auf die verschiedenen Flüssigkeiten hervorgebracht wird, oder die Veränderung, die sie etwa erleiden, dieselbe sey, was jedoch nicht der Fall ist, wie aus Folgendem erhellet.

Bei Anwendung von Weingeist stellt sich sogleich der Geruch der sogenannten Lampensäure dar, d. h. also der Weingeist erleidet hier dieselbe Zersetzung, welche

bei der Davy'schen Glühlampe erfolgt. Der Aether entwickelt einen scharfen, die Respirationsorgane, so wie die Augen sehr reizenden unsichtbaren Dunst.

Die ätherischen Oele, und unter diesen auch Terpenthin und Steinöl, entwickeln starke weiſse Dämpfe, welche entweder keinen eigenthümlichen oder einen ganz verschiedenen von dem des ätherischen Oels selbst zeigen. — Daraus geht nun mit Gewiſsheit hervor, daſs bei diesem Phänomen die Zersetzung der angewandten Flüssigkeiten statt findet, und es muſs sich natürlich der Gedanke aufdrängen, daſs dieses auch beim Wasser der Fall ist. Wenn aber nach einem Versuche von Döbereiner (s. Schweigg. J. f. Chemie und Physik. Bd. 29. S. 44.) die Bestandtheile des Wassers nicht in Luftgestalt entwickelt werden, so könnte man zuvörderst entgegensetzen, daſs dieser Versuch aus dem Grunde die Ansicht von der Zersetzung des Wassers nicht hinreichend widerlegt, weil die Dauer desselben nur sehr kurz war, und zur Darstellung der luftförmigen Bestandtheile selbst bei Anwendung einer schwachen galvanischen Säule verhältniſsmäſsig viel Zeit erfordert wird. (Nach meinen im vorigen Jahre angestellten Versuchen mit Säulen von 2 — 4 einzölligen Plattenpaaren, wird die Entwicklung dieser Luftarten erst nach 10 — 20 Minuten wahrgenommen, während andere Wirkungen, wie Reduction von Metallsalzen und dergl., schon nach ½ bis 1 Minute erfolgen.) Dann aber und gesetzt der Döbereiner'sche Versuch bewiese vollkommen, daſs die Bestandtheile des Wassers nicht entwickelt werden, so könnte man dennoch, nach Analogie der übrigen Flüssigkeiten, eine Zersetzung des Wassers annehmen, mit dem Unterschied jedoch, daſs die Producte der Zersetzung sich hier nicht isolirt darstellen, sondern wieder zu Wasser verbinden, so daſs beim Wasser das Phänomen in einem abwechselnden Trennen und Verbinden der Bestandtheile bestehe, was aber nur beim Wasser der Fall seyn kann, indem seine Bestandtheile, zwei einfache

Stoffe, die sich nur in dem einen Verhältnisse verbinden, eben so leicht unter günstigen Umständen sich zu Wasser vereinen, als das Wasser zersetzt wird, nicht aber bei den andern Flüssigkeiten, bei deren Zersetzung eigenthümliche und zusammengesetzte Producte erhalten werden.

Dieser Annahme von dem Verhalten des Wassers stehet jedoch das Verhalten des Quecksilbers entgegen, welches, nach Döbereiner, diefs Phänomen ebenfalls hervorbringen soll, was jedoch nach meinen Versuchen keineswegs der Fall ist, vielmehr erfolgt hier entweder das Verdampfen dieses Metalls, ob es gleich die Kugelgestalt beibehält, sehr schnell, wenn es in den bis über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzten Platinlöffel gethan wird, oder es erfolgt unmittelbar eine starke Adhäsion, Amalgamation, wenn der Löffel bis zum starken Glühen erhitzt worden ist, oder endlich das Quecksilber behält seine Kugelgestalt und verdunstet gar nicht oder sehr unbedeutend, wenn die Temperatur des Löffels niedriger als der Siedepunkt des Quecksilbers war, oder was dasselbe ist, wenn in den stark erhitzten Löffel verhältnifsmäfsig viel Quecksilber gethan wird.

Nach Beseitigung dieses, glaube ich, als Ergebnifs meiner Untersuchung Folgendes aufstellen zu können:

Wenn flüchtige und zusammengesetzte Flüssigkeiten — und nur bei diesen findet das Phänomen statt — *auf Metalle gebracht werden, die stärker erhitzt sind, als zum Verdampfen derselben nöthig ist, so erfolgt weit mehr das Zersetzen als das Verflüchtigen.* Bei den anderen Flüssigkeiten stellen sich dann eigenthümliche Producte dar, beim Wasser hingegen werden entweder die Bestandtheile nur nach langer Wirkung wahrgenommen, oder sie vereinigen sich wieder zu Wasser, und werden daher gar nicht in Luftgestalt entwickelt.

VII. *Ueber die Wirkung der Hinterflächen durchsichtiger Platten auf das Licht;* *von D. Brewster.*

(*Philosoph. Transactions. f.* 1830, *Pt.* I. *p.* 145. Auf vorliegenden Aufsatz wurde bereits S. 295. dieses Bandes verwiesen.)

In einem Aufsatz über die Polarisation des Lichts durch Reflexion, welcher in den *Philosophical Transactions* von 1815 bekannt gemacht ist, habe ich gezeigt, dafs das Gesetz der Tangenten für die Hinterflächen durchsichtiger Körper in aller Strenge gültig ist, sobald der Sinus des Einfallswinkels kleiner ist als Eins dividirt durch den Refractionsindex. Die Wirkung der Hinterflächen von Platten ist, bei andern Einfallswinkeln, als der Winkel des Polarisationsmaximum, von Hrn. Arago untersucht worden und zwar auf folgende Weise:

«In Bezug auf diese Erscheinung,» sagt Hr. Arago, «sey hier ein merkwürdiges Ergebnifs des Versuches angeführt, nämlich: dafs bei jeder möglichen Neigung $A = A'$ ist *).»

«Angenommen eine Glasplatte ED (Fig. 13. Taf. I., die bereits dem Hefte No. 6. beigegeben ist) sey so aufgestellt, dafs man das Bild eines Mediums AB von gleichförmiger Farbe, z. B. eines Bogens von recht weifsem Papier erhalte. Das nach O versetzte Auge empfängt zugleich den in I reflectirten Strahl IO und den daselbst durchgelassenen Strahl BIO. In mn stelle man ein undurchsichtiges, geschwärztes und mit dem kleinen Loche S versehenes Diaphragma auf. Endlich versehe man das Auge mit einem doppeltbrechenden Krystall C, welcher zwei Bilder von der Oeffnung S geben wird.»

*) A ist das durch Reflexion polarisirte Licht, A' das durch Refraction polarisirte.

«Wenn man nun mittelst eines kleinen schwarzen Schirms, den man zwischen B und I aufgestellt hat, den durchgelassenen Strahl BI auffängt, so wird der Krystall nach gehöriger Stellung ein gewöhnliches Bild $= A + \frac{1}{2}B$ und ein ungewöhnliches Bild $= \frac{1}{2}B$ geben. Wird dagegen der Schirm zwischen A und I aufgestellt, und der Strahl AI aufgefangen, so haben wir ebenfalls zwei Bilder von der Oeffnung, deren Intensitäten respective $\frac{1}{2}B'$ und $A' + \frac{1}{2}B'$ seyn werden. Ohne Schirm, wenn alles reflectirte Licht AIO und alles durchgelassene Licht BIO in's Auge kommen kann, haben wir demnach für das gewöhnliche Bild $A + \frac{1}{2}B + \frac{1}{2}B'$ und für das ungewöhnliche Bild $\frac{1}{2}B + A' + \frac{1}{2}B'$.»

«Nun scheint es bei wirklicher Anstellung des Versuchs, dafs die beiden Bilder vollkommen gleich sind, *welchen Winkel der Strahl AI mit der Glasplatte auch bilden mag*, was nur der Fall seyn kann, wenn A immer gleich A' ist. Folglich ist die Menge des polarisirten Lichtes, welche ein durch eine durchsichtige Platte gegangener Lichtbündel enthält, genau derjenigen gleich, die, rechtwinklich gegen sie polarisirt, in dem von derselben Platte reflectirten Lichtbündel gefunden wird.»

Wir zweifeln nicht, dafs Hr. Arago diese Resultate erhalten habe, besonders nahe beim Polarisationswinkel, wo sie strenge wahr sind; allein bei allen andern Einfallswinkeln sind sie ganz unrichtig. In der That, betrachten wir die Natur des Versuchs, welcher wegen seiner Eleganz und sinnreichen Erfindung gelobt worden ist, so sehen wir uns bewogen, seine Resultate für nichts anders als für rohe Schätzungen zu erklären, bei denen die anscheinende Gleichheit beider Bilder entweder durch eine unvollkommene Beobachtung oder durch eine nicht beachtete Compensation bewirkt worden ist.

Wenn wir den Versuch in der in Fig. 11. Taf. I. abgebildeten Weise anstellen, nämlich, statt der Glasplatte, ein farbloses gut abgekühltes Glasprisma EFD nehmen,

und in dasselbe bei *I* den Strahl *BI* senkrecht gegen die Fläche *FD* eintreten lassen, so entfernen wir alle Fehlerquellen und erhalten, was wirklich gewünscht wird, das Resultat für eine einzige Fläche. Dieser Versuch erleidet keine Störung durch das von den Innenflächen des Prisma's reflectirte Licht, da dieses sämmtlich von dem in das Auge gelangenden Strahl abgelenkt wird.

Bei der Art, wie Hr. Arago den Versuch anstellt (Fig. 13. Taf. I.), erleidet ein Theil des Strahls *BI* partielle Reflexionen in der Platte, und es kommt neben ihm eine Portion Licht, die nach ber Reflexionsebene polarisirt ist, in das zu *O* befindliche Auge; ebenso erleidet ein Theil des in die Platte eindringenden Strahls *AI* partielle Reflexionen, und der von der ersten Fläche reflectirte Theil führt eine andere, nach der Reflexionsebene polarisirte Lichtportion mit sich, so dafs vier nach der Reflexionsebene polarisirte Lichtpolarisationen in das Auge gelangen und nur zwei, die senkrecht gegen die Polarisationsebene polarisirt sind, nämlich die, welche durch Refraction von jeder Fläche der Platte polarisirt worden sind. Nun werden wir aber zeigen, dafs es dem Theil des Lichtbündels *AI*, welcher eine erste Reflexion von jeder Fläche der Platte erlitten hat, verglichen mit dem, welcher zwei Refractionen erfährt, an polarisirtem Lichte mangelt, so dafs die obigen additionellen Quantitäten erforderlich sind, um eine Compensation mit dem durchgelassenen Lichtbündel *BO* zu bewirken. Wenn diefs nicht die wahre Ursache der scheinbaren Compensation ist, d. h., wenn Hr. Arago Mittel findet, die reflectirten Lichtbündel, welche die Compensation bewirkt zu haben scheinen, auszuschliefsen, so müssen wir die Gleichheit beider Bilder einer Ungenauigkeit der Beobachtung zuschreiben.

Allein, selbst wenn wir annehmen, Hrn. Arago's experimentelle Resultate seyen in Bezug auf Platten richtig, so folgt doch nothwendig, dafs sie in Bezug auf Flä-

chen nicht richtig seyn können; denn es ist aus der oberflächlichsten Betrachtung des Gegenstandes klar, dafs die Erscheinungen bei Ersteren sich nie gegen die bei Letzteren vertauschen lassen.

Um diese Ansichten durch eine Analyse der Veränderungen zu erweisen, welche durchgelassenes Licht durch die zwei Refractionen und die intermediäre Reflexion von einer durchsichtigen Platte erleidet, nahm ich eine Glasplatte von der Form *MN* (Fig. 15. Taf. I.), welche an einem ihrer Enden die schiefe Fläche *ma* besafs. Ein, +45° und —45° polarisirter Lichtstrahl *BA* wurde in *A*, unter einen Einfallswinkel von nahe 83°, auf dieselbe geleitet, so dafs die Neigung der Polarisationsebenen des reflectirten Strahls *AP* ungefähr 36½° betrug. Nun würde der Strahl *AC*, der, nachdem er in der Richtung *CS* reflectirt worden ist, bei *B* ohne Refraction senkrecht zu *ma* heraustritt, ebenfalls einen Winkel von 36½° zwischen seinen Polarisationsebenen darbieten, hätte in *A* keine intermediäre Refraction statt gefunden. Da aber diese Refraction für sich im Stande ist eine Inclination von 53° oder eine Drehung von 53°—45°=8° hervorzubringen, und diese Drehung in Bezug auf die, welche die zweite Reflexion bei *C* bewirkt, entgegengesetzte Richtung hat, so ist die Neigung der Polarisationsebenen bei dem Strahle *CS* nahe 44½, und die in *C* stattfindende Reflexion hat also den Strahl *AC* fast genau in den Zustand des natürlichen Lichtes zurückgebracht.

Ohne etwas an dem Licht oder dem Winkel zu ändern, kittete ich ein Prisma *Mca* auf die Fläche *ma*, so dafs *ca* parallel mit *aN* war. Ich fand nun, dafs die zweite Refraction in *b*, die der in *A* gleich war, die Neigung der Polarisationsebenen in 53° verwandelte, d. h., dafs die Wirkungen der beiden Refractionen in *A* und *b* die Wirkung der Reflexion in *C* überwältigt hatten, und dafs demnach der Strahl *bs* wirklich senkrecht gegen die Reflexionsebene polarisirtes Licht enthielt.

Untersuchen wir jetzt den Zustand des Lichtbündels *C S*, welcher nur eine Refraction und eine Reflexion erlitten hat. Aus der Betrachtung der Formel: $tang\ \varphi' = \frac{cos\ (i+i')}{cos^2(i-i')}$ ergiebt sich, daſs, wenn $cos^2(i-i') = cos\ (i+i')$ ist, $\varphi' = 45^\circ$, das Licht also wieder zu gewöhnlichem Licht wird. Dieſs findet im Glase beim Winkel von 82° 44′ statt. Bei allen kleineren Winkeln enthält der Bündel Licht, welches nach der Reflexionsebene polarisirt ist; bei allen gröſseren Winkeln enthält er dagegen Licht, welches senkrecht gegen die Reflexionsebene polarisirt ist, dessen Menge bei 82° 44′ ihr Maximum erreicht und bei 90° zu ihrem Minimum zurückkehrt.

Vergleicht man diese Deductionen mit der Formel und Tafel für reflectirtes Licht, welche ich in meinem Aufsatz über die Gesetze der Polarisation des Lichts durch Refraction (S. 281. dieses Bandes) gegeben habe, so wird man folgendes approximatives Gesetz bemerken: Wenn

$cos\ (i-i') = cos(i+i')$ wird alles einfallende Licht reflectirt;

$cos^2(i-i') = cos(i+i')$ wird die Hälfte desselben reflectirt;

$cos^3(i-i') = cos(i+i')$ wird ein Drittel desselben reflectirt;

$cos^n\ (i-i') = cos\ (i+i')$ wird beinahe ein *n*tel desselben reflectirt.

Dieſs Gesetz weicht, mit Zunahme von *n*, in einer regelmäſsigen Progression von der Wahrheit ab und giebt immer den Werth des reflectirten Lichts zu gering an. So sind:

Einfallswinkel.	Werthe von *n*.	Unterschiede.
82° 44′	2	0
78 34	3	12
75 38	4	21
68 56	8	38
66 4	11	43
61 22	20	50.

Wenden wir nun die Resultate der vorhergehenden Analyse auf Hrn. Arago's Versuch (Fig. 13.) an. Der Einfallswinkel sey 78° 7', das bei *A* (Fig. 15.) durch Reflexion polarisirte Licht $=m$, und das durch *eine* Refraction polarisirte Licht ebenfalls $=m$. Da der Bündel *bs* gewöhnliches Licht ist, so ist das polarisirte Licht in dem ganzen reflectirten Bündel $AP, bs = m$, wogegen das Licht, welches durch die beiden Refractionen polarisirt worden, ist $=2m$; Hrn. Arago's Versuch macht also zwei Gröfsen scheinbar gleich, von denen eine doppelt so grofs als die andere ist. Wenn der Winkel gröfser als 78° 7' ist, so neutralisirt das entgegengesetzt polarisirte Licht in dem Bündel *bs* einen Theil des polarisirten Lichts in dem Bündel *AP*, und das Verhältnifs der entgegengesetzt polarisirten Strahlen, welche in dem Versuche compensirt zu seyn scheinen, ist etwa wie $3m$ oder gar $4m$ zu 1.

Nachdem man so die Veränderungen bestimmt hat, welche das Licht durch Reflexion von Platten erleidet, ist es leicht die Formel zu erhalten, wornach man die im Bündel *CBS* wie im Bündel *bs*, bei irgend einem Einfallswinkel, polarisirten Lichtmengen genau berechnen kann.

Ist der ursprüngliche Strahl *RA* gewöhnliches Licht, so wird *AC* sich nicht in diesem Zustand befinden, sondern dessen Polarisationsebenen werden durch die Refraction in *A* um eine Gröfse x gedreht worden seyn, so dafs $\cot x = \cos(i - i')$. Wir müssen also zur Messung des bei *C* reflectirten Lichts die Formel von Fresnel für polarisirtes Licht haben, dessen Einfallsebene den Winkel x mit der Reflexionsebene bildet. Da die Intensität von *AC* aus der Formel für gewöhnliches Licht bekannt ist, so werden wir sie zu Eins annehmen, und dann wird die Intensität I der beiden, gegen die Reflexionsebene $-x$ und $+x$ polarisirten Lichtbündel seyn:

$$I=\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}\cos^2 x+\frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')}\sin^2 x$$

und

$$Q=I\left\{1-\frac{2\left(\frac{\cos(i+i')}{\cos^2(i-i')}\right)^2}{1+\left(\frac{\cos(i+i')}{\cos^2(i-i')}\right)^2}\right\}$$

In gleicher Weise, wenn wir die Intensität von CB $=1$ nennen, werden wir haben:

$$\tan x=\frac{\cos(i+i')}{\cos^2(i-i')}$$

und die Intensität I des durchgelassenen Lichtbündels bs

$$I=1-\frac{\sin^2(i-i')}{\sin^2(i+i')}\cos^2 x+\frac{\tan^2(i-i')}{\tan^2(i+i')}\sin^2 x$$

und

$$Q=I\left\{1-\frac{2\left(\frac{\cos^3(i-i')}{\cos(i+i')}\right)^2}{1+\left(\frac{\cos^3(i-i')}{\cos(i+i')}\right)^2}\right\}$$

Ich beschliefse diesen Aufsatz mit der folgenden, nach den Formeln S. 522. und 523. berechneten Tafel über die Lage der Polarisationsebene in den drei Strahlen AC, CS und bs.

Einfallswinkel an der Vorderfläche	Refractionswinkel an der Vorderfläche und Einfallswinkel an der Hinterfläche	Neigung der Polarisationsebene		
		bei AC Figur 15.	bei CS Figur 15.	bei bs Figur 15.
0° 0′	0° 0′	45° 0′	45° 0′	45° 0′
32 0	20 33	45 34	32 20	32 51
40 0	25 10	45 58	24 12	24 56
45 0	27 55	46 17	17 49	18 38
56 30	33 30	47 22	0 0	0 0
67 0	37 34	48 57	18 20	20 50
70 0	38 30	49 33	23 34	27 6
75 0	39 46	50 45	32 22	37 48
78 37	40 29	51 49	38 10	44 59
79 0	40 33	51 56	38 49	45 46
80 0	40 42	52 16	40 27	47 46
83 0	41 5	53 21	44 39	53 40
86 30	41 23	54 47	50 58	60 13
90 0	41 58	56 29	56 29	66 19

VIII. *Ueber die Hervorbringung einer regelmäſsigen Doppelbrechung in Körpertheilchen durch bloſsen Druck, nebst Betrachtungen über den Ursprung des doppelt-brechenden Gefüges; von D. Brewster.*

(*Philosoph. Transact. f.* 1830. *pt.* 1. *p.* 87.)

Bereits in mehreren Aufsätzen, die in den *Philosophical Transactions* enthalten sind, habe ich Gelegenheit gehabt, zu zeigen, daſs die Erscheinungen der doppelten Strahlenbrechung durch gewisse Veränderungen in dem mechanischen Zustande harter und weicher Körper künstlich hervorgebracht werden können *). In allen diesen Fällen bezogen sich die Erscheinungen auf die Form der Masse, in welcher die Veränderung hervorgebracht wurde; und bei den harten und weichen Körpern variirten sie mit jeder Formänderung, welche den mechanischen Zustand der Theilchen störte. Bei der Hausenblase und andern Körpern, welche durch Eintrocknung doppelte Strahlenbrechung bekamen, nahmen die Theilchen eine bleibende Lage an, die durch keine Formänderung gestört wurde; allein dennoch standen die Erscheinungen, welche eine gegebene Portion der Masse zeigte, in Beziehung zu den Oberflächen, wo die Eintrocknung geschah, so wie auch bei der Hausenblase zu deren Begränzungsflächen, und sie hingen von der Lage ab, welche diese Portion in der übrigen Masse einnahm.

In allen diesen Fällen waren jedoch die Erscheinungen ganz verschieden von denen der regelmäſsigen Krystalle, und in keinem derselben war die doppelt-brechende Kraft eine Function des Winkels, den der ein-

*) *Phil. Transact.* 1814.; 1815. *p.* 1. 30. 60.; 1816. *p.* 46. 56.

fallende Strahl mit einer oder mehreren, der Lage nach gegebenen Axen bildete.

Schon im Jahre 1814 theilte ich der K. Gesellschaft in London den folgenden Versuch über das depolarisirende Gefüge vom weifsen Wachs und Harz mit.

Wenn man Harz und Wachs zu gleichen Theilen zusammenschmilzt, und zwischen zwei Glasplatten durch den Druck und die Wärme der Hände zusammenprefst, so ist die Schicht gegen das Licht gehalten fast ganz durchsichtig, obgleich beim Daraufsehen etwas milchig. Senkrecht einfallendes Licht depolarisirt sie nicht, dagegen schief einfallendes in einem sehr hohen Grade, und sie zeigt dabei Segmente von farbigen Ringen *).

Dieser Versuch erregte damals wenig Aufmerksamkeit, und ich selbst wurde nur an ihn erinnert, als mir zufällig jene Platten wieder in die Hände fielen. Die depolarisirende Schicht hatte durch den funfzehnjährigen Aufenthalt zwischen den Glasplatten keine Veränderung erlitten. Die verticale Linie, längs welcher sie keine Depolarisation ausübt, ist eine einfache Axe der doppelten Strahlenbrechung, und die Farbenringe bei schiefen Incidenzen werden durch die Neigung des gebrochenen Strahls gegen die Axe der doppelten Strahlenbrechung hervorgebracht. Um diese merkwürdige Erscheinung unter einem allgemeineren Gesichtspunkt zu untersuchen, machte ich mir eine beträchtliche Anzahl solcher Platten, mit verschiedenen Arten Wachs und mit verschiedenen Verhältnissen von Harz, wodurch ich zu Resultaten geführt wurde, welche bedeutendes Interesse zu haben scheinen.

Wenn weifses Wachs für sich geschmolzen wird und zwischen zwei Glasplatten erkaltet, so besteht es aus einer Anzahl kleiner Theilchen, die sämmtlich doppelte Strahlenbrechung besitzen, deren Axen aber nach allen möglichen Richtungen gedreht sind. Ist die Wachsschicht aufser-

*) *Phil. Transact.* 1815. *p.* 31. 32.

aufserordentlich dünne, so sind die Theilchen nicht zahlreich genug, um eine Wirkung auf das Licht zu zeigen.

Wenn man Harz für sich schmilzt und auf gleiche Weise erkalten läfst, so zeigt es keine doppelt-brechende Structur, es mag nun allmälig oder unter Druck erstarrt seyn.

Wenn Wachs und Harz zu fast gleichen Theilen mit einander gemischt werden, so besitzt das Gemenge einen beträchtlichen Grad von Zähigkeit. Wenn man eine Portion davon schmilzt und zwischen zwei Glasplatten erkalten läfst, so zeigt es die verworrene Palarisation des Bienenwachs, in dem die Axen der Elementartheilchen nach jeder Richtung gedreht sind. Es besitzt einen beträchtlichen Grad von Opalescenz, und ein leuchtender Körper, durch dasselbe gesehen, ist von einem nebligen Lichte umgeben. Diese unvollkommne Durchsichtigkeit entspringt offenbar aus der Reflexion und Refraction der Strahlen beim Uebergange von einem Molecule zu einem andern, in Folge eines Unterschiedes in der Brechkraft der Bestandtheile, oder einer unvollkommenen Berührung der Theilchen, oder vermöge beider Ursachen.

Um zu sehen, welche Modificationen diese Erscheinungen durch einen Druck erleiden würden, nahm ich einige Tropfen von dem geschmolzenen Gemenge und brachte sie nach einander auf eine Platte dicken Glases, so dafs sie einen grofsen Tropfen bildeten. Ehe der Tropfen erkaltet war, legte ich auf ihn ein kreisrundes Glasstück von etwa $\frac{3}{4}$ Zoll im Durchmesser, und prefste ihn, durch einen senkrechten Druck auf die Mitte des Glasstückes, zu einer dünnen Platte aus. Nun war die Platte fast ganz durchsichtig, wie wenn der Druck die Partikel der Substanz in optischen Contact gebracht hätten.

Setzen wir diese Platte polarisirtem Lichte aus, so finden wir, dafs es eine Axe positiver doppelter Strahlenbrechung besitzt, und die polarisirten Farben eben so vollkommen wie mancher Krystall des Mineralreichs zeigt.

Das der weichen Schicht durch den Druck mitgetheilte Gefüge gehört ihr nicht als Ganzes an, noch hat sie eine durch ihren Mittelpunkt gehende Axe, wie eine Kreisscheibe von unabgekühltem Glase. Vielmehr ist in jedem Punkte derselben eine Axe doppelter Strahlenbrechung senkrecht gegen die Schicht, und die doppelt-brechende Kraft variirt mit der Inclination des einfallenden Strahls gegen diese Axe, wie in allen regelmäfsigen einaxigen Krystallen. Nimmt man die Glasplatten von einander, so kann man eine oder mehrere Portionen von der zusammengedrückten Schicht absondern, und diese wirken auf Licht genau eben so wie Blättchen von einaxigem Glimmer oder Magnesiahydrat, und zeigen eine doppelt-brechende Kraft von eben so grofser Intensität.

Dieser merkwürdige Versuch bietet einen interessanten Gegenstand für Untersuchungen dar. Dafs die regelmäfsige Doppelbrechung der Schicht durch den Druck erzeugt worden ist, kann wohl nicht bezweifelt werden; allein es erhellt nicht auf den ersten Blick, ob sie die unmittelbare Wirkung des Drucks sey, oder ob sie identisch sey mit jener doppelt-brechenden Kraft, welche die verworrene Polarisation in der ohne Zwang erhärteten harzigen Schicht *) erzeugt. In diesem Zustande sind in der Schicht die Axen der doppelten Strahlenbrechung nach jeder denkbaren Richtung gedreht, und man kann unmöglich annehmen, dafs ein Druck in Einer Richtung alle die Axen plötzlich in parallele Lagen bringen sollte. In jedem Theilchen der Schicht ist demnach die doppelte Brechung durch die ähnlich an sie angelegte zusammendrükkende Kraft entwickelt worden, und indem sie diesen

*) Harz, welches in Berührung mit einem andern Körper, zu dem es Adhäsion besitzt, erstarrt, kann wohl nur in dem seltenen Fall als ohne Zwang erhärtet angesehen werden, wenn jener Körper sich beim Erkalten in gleichem Grade wie das Harz zusammenzieht. Belege dazu liefern die Versuche von Unverdorben in diesen Annal. Bd. 89. S. 411. *P.*

Effect hervorbringt, mufs sie jedem Partikel die doppelt-brechende Structur nehmen, die dasselbe vorher besafs. Die Substitution eines doppelt-brechenden Gefüges für ein anderes mag in manchen Körpern leicht hervorgebracht werden. Selbst bei regelmäfsigen Krystallen können wir durch Hitze oder Druck die doppelte Brechung abändern oder fortschaffen. Ja wir können einem zweiaxigen Krystall eine Axe nehmen, und einem einaxigen Krystall eine zweite geben. Wenn die doppelt-brechende Structur durch Eintrocknung hervorgebracht worden ist, können wir sie durch Druck gänzlich entfernen, und durch eine andere von entgegengesetztem Charakter ersetzen; und wenn sie, wie bei den Krystalllinsen der Thiere, durch die Lebenskraft erzeugt ist, vermögen wir durch Eintrocknung sie ganz fortzunehmen, und an deren Stelle eine neue und kräftigere zu setzen.

Wir können es demnach als deutlich bewiesen ansehen, dafs die einaxige Doppelbrechung der harzigen Masse durch den Druck jedem einzelnen Molecule mitgetheilt worden ist. Die erhöhte Durchsichtigkeit entspringt daraus, dafs die Theilchen in innigeren Contact gebracht sind, und die regelmäfsige Doppelbrechung daraus, dafs jedem elastischen Molecule eine veränderliche, und gegen die Axe des Drucks symmetrisch liegende Dichte eingeprägt ist. Der dadurch in der harzigen Masse erzeugte Effect ist genau derselbe, wie der, welcher statt finden würde, wenn man elastische Kugeln einer regelmäfsig zusammendrückenden Kraft unterwirft. Die Axe des Drucks wird eine Axe positiver Doppelbrechung; die Doppelbrechung wächst mit der Neigung des Strahls gegen die Axe und wird ein Maximum in dem Aequator der Molecule.

Bei dieser Ansicht von den vorhergehenden Thatsachen, werden wir hinsichtlich des Ursprungs und allgemeinen Verhaltens der Doppelbrechung in regelmäfsigen Krystallen zu einer einfachen Erklärung geführt. Dafs diese Eigenschaft den Moleculen selbst nicht innenwohne,

kann leicht erwiesen werden. Einzelne Theilchen von Quarz z. B. besitzen sie nicht. Im Tabasheer, in vielen Opalen, und im geschmolzenen Quarz ist nicht die geringste Spur eines doppelt-brechenden Gefüges vorhanden; wenn aber die Quarztheilchen im Zustand der Lösung sich vermöge ihrer Polaritäten oder wechselseitigen Verwandtschaften vereinigen können, so erlangen sie im Momente ihrer Verbindung augenblicklich die Eigenschaft der Doppelbrechung, und sie behalten dieselbe, so lange sie in diesem Aggregatzustand bleiben. Auf welche Weise dieses geschieht, ist leicht zu begreifen. Elastische Körpertheilchen, die sich im Zustande der Lösung oder Schmelzung befinden, werden, im ersten Falle durch die Flüssigkeit, im letzteren durch die Wärme, in solchem Abstande von einander gehalten, dafs ihre gegenseitigen Affinitäten nicht wirken können; wenn aber beim Verdampfen oder Erkalten irgend zwei Molecule durch die Kräfte oder Polaritäten, welche ein Krystallgefüge erzeugen, zusammengebracht sind und stark an einander haften, so werden sie sich gegenseitig zusammendrücken, und beide in der ihre Mittelpunkte verbindenden Linie eine Axe doppelter Strahlenbrechung bekommen, gleich als wenn sie durch eine äufsere Kraft zusammengeprefst worden wären.

Aus den Erscheinungen der Krystallisation und Spaltbarkeit ist klar, dafs die Molecule der Krystalle mehrere Anziehungsaxen oder Linien besitzen, nach welchen sie am kräftigsten angezogen sind, und in deren Richtungen sie mit verschiedenen Graden von Kraft zusammenhangen. Geleitet durch die Andeutungen der hemitropen Gestalten, und die Molecule als sphärisch oder sphäroïdisch annehmend, folgern wir, dafs sie drei Axen haben, die sich unter rechtem Winkel schneiden, und hinsichtlich der Lage in Beziehung stehen zu der geometrischen Axe der primitiven Gestalt. In gleicher Weise stehen die Phänomene der Doppelbrechung in Beziehung zu derselben Axe der pri-

mitiven Gestalt, und sie lassen sich alle strenge aus diesen drei rechtwinklichen Axen berechnen. In einaxigen Krystallen müssen zwei der drei Axen *A, B, C* einander gleich und gleichnamig seyn, während die dritte, der sichtbaren Axe entsprechend, gleich- oder ungleichnamig seyn kann. In zweiaxigen Krystallen sind die drei Axen *A, B, C* sämmtlich ungleich, und in Krystallen ohne doppelte Strahlenbrechung sind die Axen gleich und sie zerstören einander *).

Unter den Krystallen, die ein stumpfes Rhomboëder zur Grundgestalt haben, giebt es viele mit einer Axe negativer Doppelbrechung, und nur einen oder zwei mit einer Axe positiver Doppelbrechung. Die negative doppelt-brechende Structur ringsum die Axe des Rhomboëders entsteht bei den ersteren durch die Compression, welche die Attractionen in Richtung der beiden rechtwinklichen Axen *A*, *B* bewirken; dadurch werden die Molecule in Richtung der dritten Axe *C* dilatirt, und diese zu einer negativen Axe doppelter Brechung gemacht, von gleicher Intensität mit jeder der beiden andern. Hier haben wir nur die Combination von zwei Axen gebraucht; nehmen wir aber in der Richtung *C* eine dritte attractive Axe an, so kann sie schwächer oder stärker als die beiden andern seyn. Ist sie schwächer, so wird die durch sie bewirkte Compression zwar die aus der vereinten Wirkung von *A* und *B* entspringende Dilatation vermindern, aber nicht völlig aufheben, mithin eine einzige Axe negativer Doppelbrechung in der Axe des Rhomboëders zurücklassen. Ist *C* dagegen stärker als *A* und *B*, so wird die durch sie hervorgebrachte Compression die von den beiden letz-

*) In einaxigen Krystallen kann die Resultante der beiden gleichen Axen *A*, *B* ein jedes Verhältnifs, aufser das der Gleichheit, zu *C* haben; ausgenommen, wenn *C* ungleichnamig mit *A* und *B* ist. In zweiaxigen Krystallen können irgend zwei Axen *A*, *B* in die drei $A+C$, $B\pm C$, $\pm C$ verwandelt werden. Siehe *Philosoph. Transact. f.* 1818.

teren bewirkte Dilatation überwinden, und wir werden längs *C* eine Compression oder eine Axe positiver Doppelbrechung haben, wie im Quarz und Dioptas *). Dieselben Betrachtungen lassen sich auf die in Pyramidalformen krystallisirten Mineralien anwenden.

Wenn alle drei Axen *A*, *B*, *C* gleich sind, so zerstören die rechtwinklichen Compressionen einander in jedem Punkte des Moleculs, und der Körper wird keine Doppelbrechung zeigen und Spaltbarkeiten von gleicher Leichtigkeit besitzen. Daher haben alle Krystalle, in denen es durch die Spaltbarkeit bekannt ist, dafs die Theilchen in drei rechtwinklichen Richtungen mit gleicher Kraft zusammenhangen, wirklich keine Doppelbrechung.

Sind die drei attractiven Axen *A*, *B*, *C* sämmtlich ungleich, so wird der Unterschied in der Dichte, den sie in den Moleculen hervorbringen, auf zwei Axen doppelter Brechung zurückkommen, von denen die stärkste positiv oder negativ ist, je nachdem die Compression längs *C* gröfser oder kleiner ist als die Dilatation, welche die vereinten Compressionen von *A* und *B* längs *C* erzeugen. Alle Krystalle folglich, welche zum prismatischen Systeme gehören, und von denen wir durch die Theilbarkeit wissen, dafs die Theilchen in drei Richtungen mit ungleicher Kraft zusammenhangen, haben beständig zwei, oder, wie wir schon erläutert haben, drei ungleiche Axen doppelter Brechung, von denen die stärkste zuweilen positiv, zuweilen negativ ist.

Wir haben angenommen, die Molecule seyen sphä-

*) Seit ich diesen Aufsatz schrieb, las ich die schätzbaren Versuche des Hrn. Savart über die Nachweisung des Gefüges krystallisirter Körper durch Schallschwingungen. (Man sehe diese Annalen, Bd. 92. S. 206.) Das sonderbare Resultat seiner Versuche, dafs die Axe des Kalkspaths, als eine negative Axe doppelter Brechung, die Axe der kleinsten Elasticität ist, während die Axe des Quarzes, als eine Axe positiver Doppelbrechung, die Axe der gröfsten Elasticität ist, stimmt mit den obigen Ansichten merkwürdig überein.

risch, wenn sie einzeln oder aufser dem Kreise ihrer gegenseitigen Anziehung liegen; sollen sie doppelt-brechende Krystalle bilden, müssen sie in Sphäroïde verwandelt werden, doch kann die Abweichung dieser Sphäroïde von der Kugel so klein seyn, dafs man die Körper, welche sie erzeugen, als aus sphärischen Moleculen bestehend ansehen kann. Es ist indefs wahrscheinlicher, dafs die Form der Molecule eine beträchtliche Veränderung erleidet, und man kann annehmen, dafs durch diese Veränderung die Grundgestalt der Krystalle und die Neigung ihrer Ebenen bestimmt wird.

Der Umstand, dafs fast alle rhomboëdrischen Krystalle negative Doppelbrechung besitzen, was nur durch Compressionsaxen im Aequator eines abgeplatteten Sphäroïds hervorgebracht werden kann, schliefst die Annahme aus, dafs die Molecule an sich sphärisch seyen, verwandelt durch die sie vereinigenden Kräfte in abgeplattete Sphäroïde, aus denen, nach Huygens's Ansicht, alle Varietäten von Rhomboëdern gebildet sind *); denn, wenn diefs der Fall wäre, müfsten die stumpfen Rhomboëder eine positive, und die scharfen eine negative Axe doppelter Strahlenbrechung besitzen.

Wir sind demnach zu der Annahme gezwungen, dafs die Molecule in rhomboëdrischen Krystallen die Form von abgeplatteten Sphäroïden haben, mit solchen Axen, dafs die Veränderung, welche die Aggregationskraft in ihnen hervorbringt, genau die Gestalt der Combination bestimmt. Beim kohlensauren Kalk z. B., wo die Neigung der Rhomboëderflächen nur durch abgeplattete Sphäroïde hervorgebracht seyn kann, deren Axe zum Durchmesser des Aequators sich wie 1:2,8204 verhält, können wir annehmen, dafs die Sphäroïde ursprünglich noch platter waren, und dafs sie durch die Kräfte, durch welche sie das doppelt-brechende Gefüge erhielten, in Richtung der klei-

*) Man sehe Huygens's *Traité de la Lumière, chap. V.* und Edinburgh. *Journal of Science. No. XVIII. p.* 311. 314.

neren Axe so ausgedehnt wurden, daſs daraus Sphäroïde mit Axen vom Verhältniſs 1:2,8204 entstanden. Könnten wir also annehmen, die Molecule wären ohne alle Kräfte, die ihre Gestalt veränderten, vereinigt worden, so würden sie ein Rhomboëder mit einem gröſseren Winkel bilden, das keine Doppelbrechung hätte (?). Wenn sie aber durch attractive Krystallisationskräfte vereinigt werden, bilden sie ein Rhomboëder von 105°, mit negativer Doppelbrechung.

Nach dieser Ansicht werden die Molecule durch die Form, welche sie einzeln genommen besitzen, die Grundgestalt des Krystalls, zu welcher sie gehören, innerhalb gewisser Gränzen bestimmen; während das doppelt-brechende Gefüge und die genaue Form der Krystalle zugleich durch die Wirkung der Aggregationskräfte hervorgebracht werden.

Diese Ansichten erhalten eine merkwürdige Bestätigung durch ein neues doppelt-brechendes Gefüge, welches ich vor vielen Jahren in der Chabasie entdeckt habe, und zum Gegenstand einer besonderen Mittheilung machen werde. In gewissen Exemplaren dieses Minerals bilden die Molecule in der Mitte einen regelmäſsigen Krystall, welcher die Erscheinungen einer regelmäſsigen Doppelbrechung zeigt; allein rund um den Kern in der Mitte bilden die Molecule nicht nur einen hemitropen Krystall, sondern auch die doppelt-brechende Kraft nimmt von Schicht zu Schicht ab, bis sie ganz verschwindet. Jenseits dieser Gränze erscheint sie wieder, aber mit einem entgegengesetzten Charakter und nimmt allmählig zu, bis zur Gränzfläche des Krystalls. Hier sind also die Intensitäten der Axen oder Pole, von welchen die Aggregationskräfte ausflieſsen, allmälig verändert worden, vermuthlich durch den Zutritt einer geringen Menge eines Stoffes, den die chemische Analyse nicht zu entdecken im Stande ist. Nehmen wir hier an, es seyen drei Axen da, und die fremden Theilchen haben die Aggregationskraft der gröſseren

Axe geschwächt, dann wird die doppelt-brechende Kraft allmälig mit der Intensität dieser Axe abnehmen, und endlich verschwinden, wenn diese drei Axen gleich geworden sind. Bei fortwährend verminderter Kraft der dritten Axe wird die doppelt-brechende Kraft mit entgegengesetztem Charakter wieder erscheinen, genau wie es bei der erwähnten Chabasie der Fall ist.

Aus der Abhängigkeit zwischen der Aggregationskraft und der doppelt-brechenden Kraft ist der Einfluſs der Hitze auf die doppelt-brechende Structur, wie sie die von Mitscherlich beim Gyps und Kalkspath, so wie die von mir beim Glauberit *) entdeckten Erscheinungen zeigen, leicht zu begreifen. Jener ausgezeichnete Chemiker hat durch directe Versuche gefunden, daſs Wärme ein Kalkspath Rhomboëder in Richtung der Axe ausdehnt, und in den auf dieser Axe senkrechten Richtungen zusammenzieht **); wodurch das Rhomboëder weniger stumpf wird, sich der Würfelform, die drei gleiche Axen hat, nähert, und in seiner Doppelbrechung abnimmt. Alle diese Vorgänge sind nothwendige Folgerungen aus den vorhergehenden Ansichten. Die Ausdehnung in Richtung der Axe und die Zusammenziehung in allen Durchmessern des Aequators verringeren die Zusammendrückung, welche die

*) *Edinburgh. Transact. Vol. XI.*

**) Es folgt aus dieser Thatsache, daſs massiver kohlensaurer Kalk, in welchem die Axen der Molecule jede mögliche Richtung besitzen, sich durch Hitze weder ausdehnen noch zusammenziehen, und daher ein unveränderliches Pendel bilden würde. Da in jedem massiven Kalkstück von gegebener Länge eben so viel ausdehnende als zusammenziehende Axen vorhanden sind, so werden sie sich zerstören, wenn die Ausdehnungen und Zusammenziehungen in jedem einzelnen Krystall einander gleich sind; sind diese aber den Längen jener proportional, so werden die Zusammenziehungen gröſser seyn, als die Ausdehnungen. In diesem Falle braucht man nur den Marmor mit einer gewöhnlichen sich ausdehnenden Substanz zu verbinden, um ein unveränderliches Pendel zu erhalten. Die Unruhe der Chronometer könnte demnach von Mineralien gemacht werden.

Axen der abgeplatteten Molecularsphäroïde erzeugen, und also auch die Doppelbrechung, so wie die Neigung der Rhomboëderflächen. Ebenso wird man beim Gyps und Glauberit die Ausdehnungen und Zusammenziehungen in solcher Beziehung zu den drei Axen stehend finden, dafs sich dadurch die Verwandlung der zweiaxigen Structur in die einaxige erklärt, so wie die darauf folgende Wiedererscheinung der zweiaxigen Structur in einer Ebene, senkrecht gegen die, in welcher die Axen bei gewöhnlicher Temperatur liegen.

Die Erscheinungen, welche Flüssigkeiten unter der Einwirkung von Hitze und Druck darbieten, so wie die der doppelt-brechenden Krystalle, wenn sie mechanisch zusammengedrückt oder ausgedehnt werden, stehen im vollkommnen Einklange mit den obigen Ansichten; wir sind demnach, selbst ohne den in diesem Aufsatz beschriebenen Fundamentalversuch, zu dem Schlusse berechtigt, dafs die Kräfte der Doppelbrechung nicht in den einzelnen Moleculen vorhanden sind *), sondern aus den mechanischen Kräften entspringen, durch welche diese Molecule zu starren Körpern vereinigt werden.

*) Wenn man indefs sphäroïdische Molecule annimmt, was im Sinne des atomistischen Systems nothwendig scheint, um die Verschiedenheit der Anziehung nach verschiedenen Richtungen zu erklären, so ist meines Erachtens auch kein Grund vorhanden, den Moleculen doppelte Strahlenbrechung abzusprechen; nur würde sie, gleichwie die Form der Molecule, wenn man diesen Elasticität beilegt, durch die gegenseitigen Attractionen allerdings abgeändert werden. Ganz anders stellt sich die Sache, wenn man, wie viele Physiker, voraussetzt, dafs die Lichtstrahlen oder die Undulationen des Aethers sich nur in den Räumen zwischen den Moleculen fortpflanzen; dann kann von Doppelbrechung der einzelnen Molecule wohl kaum mehr die Rede seyn. *P.*

IX. *Ueber die Doppelbrechung des zusammengedrückten Glases; von A. Fresnel.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XX. p.* 376. Seiner Beziehung wegen zu der vorhergehenden Abhandlung schien es mir nicht unpassend, diesen kleinen Aufsatz aus älterer Zeit hier einzuschalten. *P.*)

Nachdem Hr. Brewster gefunden, dafs das Glas, wenn man es nach *einer* Richtung comprimirt oder dilatirt, die Eigenschaft erhält, polarisirtes Licht zu färben, und dafs diese Farbenerscheinungen durchaus denen der doppeltbrechenden Krystallblättchen ähnlich sind, stand er nicht an, zu erklären, dafs das Glas durch Compression oder Dilatation die Structur der doppelt-brechenden Krystalle bekomme.

Anzunehmen, dafs das Glas, wenn auch nur unvollkommen, eine krystallinische Structur erhalte, ist meines Erachtens sehr gewagt. Es scheint mir nicht wahrscheinlich, dafs die homologen Seiten der letzten Theilchen des Glases während der Compression paralleler liegen als vor derselben. Nur so viel ist gewifs, dafs die Molecule in Richtung der Compression einander näher gerückt werden, als in Richtungen senkrecht darauf.

Was die Existenz der Doppelbrechung im comprimirten Glase betrifft, so haben sehr geschickte Physiker die Versuche des Hrn. Brewster nicht als einen Beweis für die Zweitheilung des Lichtes angesehen; denn sie glauben, ein zusammengedrücktes Glas könne die Polarisationserscheinungen der doppelt-brechenden Krystalle zeigen, ohne gerade alle übrigen optischen Eigenschaften derselben zu besitzen.

Nach der Hypothese von der beweglichen Polarisation ist die doppelte Strahlenbrechung des Glases keine nothwendige Folge seiner Farbenerscheinungen, ungeach-

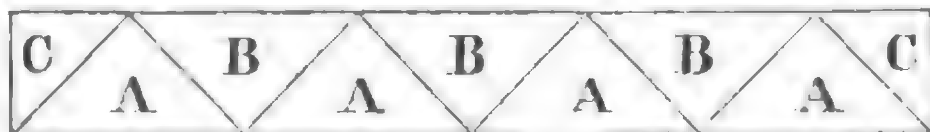
tet der vollkommnen Aehnlichkeit dieser mit denen einer Krystall-Lamelle. Nimmt man dagegen an, dafs diese Farbenerscheinungen, wie es Thomas Young zuerst gezeigt, vom gegenseitigen Einflufs der Strahlen herrühren, welche mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch das Krystallblättchen gegangen sind, so wird auch die Annahme fast unumgänglich, dafs beim comprimirten Glase die Farbenerscheinungen gleichfalls aus einem kleinen Unterschiede in dem Gange der dasselbe durchlaufenden Lichtstrahlen entstehen, mit einem Wort, dafs es doppelte Strahlenbrechung besitzt.

Obgleich ich diese Meinung seit geraumer Zeit angenommen hatte, so schien sie mir doch nicht so erwiesen, dafs ich eine experimentelle Bestätigung für überflüssig halten sollte. Diefs veranlafste mich im Jahre 1819 zu untersuchen, ob das Licht ein comprimirtes Glas wirklich mit zwei verschiedenen Geschwindigkeiten durchlaufe, und zwar durch die so genauen Verfahrungsarten, welche die Diffraction und das Interferenzprincip an die Hand giebt. Ich fand, dafs das Licht wirklich eine und dieselbe Glasplatte mit gröfserer oder geringerer Geschwindigkeit durchläuft, je nachdem der einfallende Strahl parallel oder senkrecht gegen die Compressionsaxe polarisirt ist, und ich mafs sogar die Unterschiede für verschiedene Grade der Condensation oder Dilatation bei einer gekrümmten Glasplatte. Nachdem ich diese Versuche gemacht, hegte ich keinen Zweifel mehr, dafs das Licht im comprimirten Glase doppelt gebrochen, und, bei schiefem Einfallswinkel, deutlich in zwei Bündel gespalten werde; denn diese Zerspaltung ist eine nothwendige mechanische Folge der beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichts in einem und demselben Mittel, man mag nun die Undulations- oder Emissions-Theorie annehmen.

Indefs schien es mir doch interessant, zwei Bilder mit dem comprimirten Glase hervorzubringen, um die Beweise für die doppelte Strahlenbrechung desselben zu

vervollständigen, und um sie denjenigen Physikern augenfällig zu machen, welche kein Zutrauen zu den auf Interferenz beruhenden Verfahrungsarten haben, oder welche, keine Hypothese über die mechanischen Ursachen der Refraction annehmend, die Zweitheilung des Lichtes nicht für eine nothwendige Folge der Existenz zweier Geschwindigkeiten ansehen. Diefs war daher eine neue Gelegenheit, die Unfehlbarkeit des Interferenzprincips und die Richtigkeit der aus ihm gezogenen Schlüsse zu erweisen.

Da die doppelte Brechung des, selbst bis zum Zerspringen, comprimirten Glases sehr schwach ist, so würde ein einzelnes Prisma, selbst mit sehr stumpfem Winkel, keine merkliche Divergenz der Strahlen gegeben haben. Deshalb wandte ich 4 Prismen an *A*, *A*, *A*, *A*.



Sie wurden neben einander auf eine Ebene gelegt, so dafs sie ihren brechenden Winkel, der bei jedem ein rechter war, nach oben gewandt hatten und sich in ihren Längenkanten berührten. In Richtung dieser Kanten wurden die Prismen in einem Schraubstock zusammengeprefst, mittelst vier Schrauben, die gegen eine Stahlplatte drückten. Diese Stahlplatte war, wie eine zweite, gegen welche sich die Prismen mit ihren andern Enden stützten, auf der innern Seite erst mit Pappe und dann mit Holz bekleidet, damit das Glas regelmäfsiger gedrückt werde und nicht so leicht zerspringe; die Schrauben und ihre Mütter fanden ihren Stützpunkt im andern Backen des Schraubstocks.

Um diese vier Prismen zu achromatisiren, und in dem Gange der Lichtstrahlen die für den Versuch überflüssigen Ablenkungen zu verhindern, brachte ich zwischen dieselben drei Prismen *B*, *B*, *B*, gleichfalls von 90°, und an die Enden des Apparats zwei Prismen *C*, *C*, nur von 45°, so dafs ein rechtwinkliches Parallelepipedum von Glas gebildet wurde, welches die Strahlen fast in gerader Linie

rechtwinklichen Richtungen wird sich aus den Verkürzungen der Dimensionen des Würfels leicht berechnen lassen. Ich habe diese Nachweisungen der Theorie noch nicht durch Versuche zu bestätigen unternommen, weil mir diefs wegen der fast unvermeidlichen Ungleichheit im Druck auf die verschiedenen Punkte einer und derselben Fläche des Glases sehr schwierig scheint; doch wird man vielleicht bei gehörigen Vorsichtsmafsregeln näherungsweise zu einer Bestätigung gelangen. In diesem Fall bin ich überzeugt, wird man die Thatsachen übereinstimmend mit den Resultaten der Rechnung finden.

Bevor ich diese Versuche unternehme, und sobald es meine Geschäfte erlauben, werde ich mit einer ähnlichen Säule von Prismen, wie ich oben beschrieb, die Doppelbrechung der Strahlen untersuchen, welche den Bergkrystall parallel seiner Krystallaxe durchlaufen.

Es sind vier oder fünf Bergkrystall-Prismen, mit ihrem brechenden Winkel nach derselben Seite gewandt, neben einander zu legen und durch Kronglas-Prismen zu achromatisiren. Die Ein- und Austrittsflächen eines jeden Krystall-Prisma's müssen gleich geneigt gegen die Axe seyn, und in Bezug von einem Prisma auf das andere müssen sie eine solche Neigung haben, dafs die Lichtstrahlen, welche das erste Prisma parallel mit seiner Krystallaxe durchlaufen haben, auch alle übrigen parallel mit deren Axen durchlaufen. Die beiden Bilder, welche man erhält, werden ein recht sonderbares Phänomen zeigen. Statt polarisirt zu seyn, wie alle aus doppelter Brechung hervorgehenden, welche man bisher beobachtete, werden sie, bei Betrachtung durch ein Kalkspath-Rhomboëder, die Charaktere des gewöhnlichen Lichtes darbieten; allein sie werden sich von diesem dadurch unterscheiden, dafs man sie nach zwei unter einander rechtwinklichen und um 45° gegen die Reflexionsebene geneigten Ebenen polarisirt finden wird, wenn man sie unter einem Winkel von etwa 50° zwei vollständige innere Reflexionen in einem Parallelepi-

lelepipedum von Glas erleiden läfst. Ich glaube diese Resultate, wenigstens als sehr wahrscheinlich, im Voraus ankündigen zu können, wegen der überraschenden und vielfältigen Aehnlichkeit zwischen den Farbenerscheinungen der senkrecht gegen die Axe geschnittenen Bergkrystall-Platten und denen, welche ich erhielt, als ich ein dünnes parallel der Axe geschnittenes Krystallblättchen zwischen zwei sich rechtwinklich kreuzende Glas-Parallelepipede legte, in denen polarisirtes Licht vor und nach seinem Durchgange durch das Krystallblättchen zwei vollständige Reflexionen erlitt, nach Ebenen, die mit dessen Hauptschnitt einen Winkel von 45° bildeten.

X. *Ueber die Gränze der Verdampfung;* *von Hrn. M. Faraday.*

(Aus dem *Journal of the Royal Institution of Great Britain, No.* 1. *p.* 70., einer neuen Zeitschrift, welche an die Stelle des eingegangenen *Quarterly Journal of Science Literature and Art* getreten ist.)

Vor etwa vier Jahren wurde ich veranlafst, einige Bemerkungen und Beobachtungen über das Daseyn einer Gränze der Verdampfung niederzuschreiben, welche mit einer Stelle in den *Philosophical Transactions* vom Jahre 1826 beehrt wurden *). Nach der Bekanntmachung dieser Versuche stellte ich über denselben Gegenstand einige andere an, welche aber zu ihrer Beendigung eine sehr lange Zeit erforderten. Der Zweck dieses kurzen Aufsatzes ist, einen Bericht von ihren Resultaten zu geben.

Es handelte sich ursprünglich darum: Ob es für die Kraft der Verdampfung eine bestimmte Gränze gebe. Wasser liefert bei 220° F. einen so kräftigen Dampf und in solcher Menge, dafs er eine Dampfmaschine treibt; bei

*) Vergl. diese Annal. Bd. 85. S. 1. P.

120° sendet es viel weniger aus; bei 40° erheben sich auch noch Dämpfe aus ihm, und selbst unter 32° F. fährt es als Eis noch fort zu verdampfen. Keine Kälte, sie sey nun natürlich oder künstlich, ist stark genug, die Verdampfung des Wassers zu hemmen, oder an offener Luft einen feuchten Körper am Trocknen zu hindern.

Mehrere Physiker, selbst H. Davy und Dalton, waren der Meinung, daſs die Verdampfungskraft mit sinkender Temperatur zwar fortwährend abnehme, aber niemals gänzlich aufhöre, und daſs demnach ein jeder starrer oder flüssiger Körper eine Atmosphäre von seiner eigenen Substanz um sich habe und in die Nachbarschaft verbreite, eine Atmosphäre, die zwar desto unbedeutender werde, je starrer der Körper und je niedriger die Temperatur sey, so daſs sie bei unzähligen Substanzen, wie Erden, Metallen u. s. w., sich gänzlich aller Beobachtung entziehe, die aber doch in gewissen Fällen auf die Fortleitung der Electricität von Einfluſs sey, oder, sich in die Atmosphäre erhebend, dort besondere und seltsame Resultate hervorbringen könne.

Der Zweck meines früheren Aufsatzes war, zu zeigen, daſs die Verdampfungskraft wirklich eine bestimmte Gränze habe, und, daſs es eine groſse Zahl von Substanzen gebe, die bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen fix sind. Die Beweisgründe dafür wurden zuerst von der Schwerkraft hergenommen, wie sie Wollaston angewandt, um zu zeigen, daſs die Atmosphäre unseres Erdballs oben eine Gränze habe; und dann von der Cohäsionskraft. Jede derselben schien mir für sich hinreichend der Verdampfung eine Gränze zu stecken; und für die Hinlänglichkeit der letzteren Kraft führte ich in jenem Aufsatz mehrere Versuche an.

Es ergab sich, daſs, wenn auch Substanzen, wie Aether, Alkohol, Wasser, Jod u. s. w., durch keine Mittel ihrer Verdampfungskraft so gänzlich beraubt werden kön-

nen, dafs sie nicht im leeren oder lufterfüllten Raum ein wenig Dampf aussenden, dennoch andere Körper vorhanden sind, wie Eisen, Silber, Kupfer, überhaupt die meisten Metalle und die Erden, welche unter den gewöhnlichen Umständen, d. h. unterhalb ihrer Verdampfungsgränze, durchaus fix sind, und überdiefs, dafs wenige Körper ihre Verdampfungsgränze bei einer Temperatur liegen haben, die zu erreichen in unserer Macht stände. So ist das Quecksilber bei Temperaturen oberhalb 30° F. flüchtig, unterhalb 20° aber fix; und concentrirte Schwefelsäure, welche bei 600° F. siedet, ist fix bei den gewöhnlichen Temperaturen der Luft.

Es ist in Laboratorien bekannt, dafs die Verdampfung eines Körpers so kräftig unterstützt werden kann, dafs dadurch gewisse Destillationen möglich sind, welche sonst ganz fehlschlagen würden. Mehrere ätherische Oele, welche, wenn man sie für sich destilliren wollte, eine sehr hohe, zersetzend auf sie wirkende Temperatur erfordern würden, lassen sich, mit Wasser gemengt, bei viel niederer Temperatur und unverändert überdestilliren.

Man hat die Annahme gemacht, dafs der Wasserdampf, entweder durch eine Verwandtschaft zum Dampf des ätherischen Oels, oder auf irgend eine andere Weise, die Verdampfungskraft des Oels bei der angewandten Temperatur erhöhe, und es dadurch fähig mache überzudestilliren. Allein es unterliegt keinem Zweifel, dafs, wenn Luft oder eine andere elastische Substanz in gleicher Menge und in gleicher Weise, wie der Wasserdampf, mit dem bis 212° erhitzten Oele in Berührung käme, sie nach wohl bekannten Gesetzen den Dampf des ätherischen Oels, vielleicht in eben so grofser Menge, fortführen und übertreiben würde. Nur die Leichtigkeit, mit welcher der Wasserdampf, als überführendes Agens angewandt, sich verdichtet, gestattet auch jedem Theilchen des Oeldampfs sich zu verdichten, wogegen der bleibend elastische Zu-

stand der Luft eine gröfsere Portion des Oels in Dampfgestalt erhält, und daher die Ausbeute der Destillation verringert.

Es giebt indefs einige Erscheinungen, welche für die Idee zu sprechen scheinen, dafs das Wasser hie und da die Verdampfung noch in einer andern Weise begünstige, als es, wie oben bemerkt, ein dem Wasserdampf gleiches Volumen Luft thun würde. Es war daher zu ermitteln, ob Substanzen, die, gemäfs den obigen Betrachtungen und nach den hohen Temperaturen, bei welchen sie merklich verdampfen, als fix bei gewöhnlichen Temperaturen anzusehen sind, wohl einen merklichen Grad von Flüchtigkeit erhalten würden, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser oder seinem Dampf in Berührung setzt. Bekanntlich ist eine Theorie der Meteorsteine auf die Voraussetzung gegründet, dafs die in diesem enthaltenen erdigen und metallischen Stoffe als Dampf der Substanzen gleicher Natur auf der Erdoberfläche emporstiegen, dafs dieser zwar anfänglich ungemein verdünnte Dampf sich anhäufe, und, nachdem er durch einige natürliche Processe in den oberen Regionen der Atmosphäre verdichtet worden, die ungewöhnlichen Massen bilde, welche von Zeit zu Zeit auf die Erde fallen. Diese Theorie hat den merkwürdigen Umstand für sich, dafs, unter den vielen Substanzen, die bisher in den Meteorsteinen und dem Meteoreisen gefunden wurden, keine sind, die nicht auch auf unserer Erde angetroffen würden *); auch kann sie die dampfbildende Wirkung des Wassers, wenn es eine giebt, für sich in Anspruch nehmen, denn die Verdampfung des

*) Dieser sehr merkwürdige Umstand ist kein *Beweis* dafür, dafs die Meteorsteine auf irgend eine Weise auf unserm Planeten entstanden sind; können wir aber aus andern Gründen zeigen, dafs sie fremden Ursprungs sind, so würde diefs zu dem Schlusse führen, dafs die Substanzen, welche zum Bau der Erde gedient haben, dieselben sind, wie die, aus denen das ganze übrige Weltall besteht.

Wassers ist eine der wichtigsten, ausgedehntesten und ununterbrochensten Operationen, die zwischen der Erdoberfläche und der sie umhüllenden Atmosphäre vor sich gehten.

Im Herbste 1826 reinigte ich mehrere mit Stöpsel versehene Flaschen sorgfältig, auch schmolz ich einige Röhren an einem Ende zu, die als kleinere Gefäſse in die Flaschen gestellt werden sollten. Dann brachte ich gewisse Substanzen in die Röhren, und Auflösungen von andern in die Flaschen. Die Röhren wurden auf solche Weise gestellt, daſs nur auf dem Weg der Verdampfung von einer Substanz etwas zu der anderen gelangen konnte. Die Flaschen wurden darauf verstöpselt, sorgfältig überbunden, und in einen dunklen Schrank gestellt, wo sie, abgerechnet einige gelegentliche Untersuchungen, beinahe 4 Jahre ruhig stehen gelassen wurden.

No. 1. Die Flasche enthielt eine klare Lösung von schwefelsaurem Natron mit einem Tropfen Salpetersäure, die Röhre dagegen Krystalle von Chlorbarium. Mehr als die Hälfte des Wassers war mittelst Verdampfung in die Röhre übergegangen und hatte hier über den Krystallen eine Lösung von Chlorbarium gebildet; allein sie sowohl wie die zurückgebliebene Lösung von schwefelsaurem Natron war vollkommen klar. In keiner von beiden fand sich auch die geringste Spur von schwefelsaurem Baryt, so daſs weder das Chlorbarium noch das schwefelsaure Natron mit dem Wasser schien verflüchtigt worden zu seyn.

No. 2. Die Flasche enthielt eine Lösung von salpetersaurem Silber, die Röhre geschmolzenes Chlornatrium. Das Wasser war gänzlich vom Silbersalz zum Kochsalz übergegangen; allein keines von beiden enthielt eine Spur von Chlorsilber. Es war also weder salpetersaures Silber mit dem Wasser destillirt, noch Chlornatrium zu dem Silbersalz übergegangen.

No. 3. In der Flasche: eine Lösung von Chlorcalcium; in der Röhre: Krystalle von Oxalsäure. Hier war

das Wasser beim Chlorcalcium geblieben. Als die Oxalsäure in die Röhre geschüttet wurde, lag sie locker auf einander, zahlreiche Zwischenräume in sich fassend, und, einen Zoll unter dem oberen Rande der Röhre, eine sehr unregelmäfsige Oberfläche bildend. In den Zwischenräumen zeigte sich nichts Besonderes; allein oben hatte sichtlich eine Sublimation der Oxalsäure statt gefunden, denn es hatten sich auf den Krystallen und auf dem Glase neue Krystalle in aufserordentlich dünnen und farbenspielenden Blättchen gebildet. Sie erhoben sich in der Röhre nicht weiter als bis zum Niveau des meist hervorragenden Theils der ursprünglichen Oxalsäure. Ueber dieser war keine Sublimation sichtbar; es schien vielmehr als hätten die höchsten Theile der Säure Dämpfe ausgehaucht, die niedersanken und auf den in der Nähe darunter liegenden Flächen Krystalle bildeten, aber als sey kein Dampf zu dem oberen Theil der Röhre empor gestiegen. Bei Untersuchung der Lösung durch einen oder zwei Tropfen reinen Ammoniaks, fand sich, dafs ein geringer Niederschlag von oxalsaurem Kalk entstand. Der Versuch zeigt also, dafs die Oxalsäure bei gewöhnlichen Temperaturen flüchtig ist, und dafs sie nicht blofs Krystalle in der Röhre gebildet hatte, sondern auch zu der Lösung des Chlorcalciums übergegangen war.

No. 4. In der Flasche: halb Schwefelsäure und halb Wasser; in der Röhre: krystallisirtes Kochsalz. Kein Wasser war zu dem Salze übergegangen. Nach Oeffnung der Flasche wurde die klare verdünnte Schwefelsäure auf Chlorwasserstoffsäure geprüft; allein es war keine Spur von ihr zu finden. Mithin war unter diesen Umständen kein Chlornatrium verflüchtigt worden.

No. 5. In der Flasche: eine Lösung von Chlorcalcium; in der Röhre: Krystalle von oxalsaurem Ammoniak. Das oxalsaure Ammoniak schien ganz unverändert geblieben zu seyn. Die Lösung des Chlorcalciums war vollkommen klar; als aber ein wenig reines Ammoniak hin-

zugesetzt wurde, entstand ein sehr schwacher Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

No. 6. In der Flasche: etwas Kalilösung; in der Röhre: arsenige Säure in Stücken und Pulver. Diese Flasche wurde wegen ihres Ansehens im October 1827 geöffnet, blieb aber dann drei Jahre lang ungestört stehen. Die arsenige Säure war allem Ansehen nach unverändert geblieben. Die Kalilösung war trübe und unrein. Bei chemischer Untersuchung zeigte sich, dafs sie stark auf das Glas gewirkt hatte. Sie hatte so viel Kieselerde gelöst, dafs sie, auf Zusatz einer Säure, eine weiche Gallerte bildete; auch hatte sie Bleioxyd gelöst, doch war keine Spur von arseniger Säure in derselben, so dafs diese Substanz, obgleich sie bei 600° reichlich verfliegt, im Beiseyn von Wasserdampf und Luft in gewöhnlichen Temperaturen keinen Dampf geliefert hatte.

No. 7. enthielt, des Vergleiches wegen, ein wenig von der zu diesen Versuchen angewandten Schwefelsäure.

No. 8. In der Flasche: halb Schwefelsäure und halb Wasser; in der Röhre: Stücke von Salmiak. Beim Oeffnen der Flasche sahen die Salmiakstücke ganz unverändert aus: es war um sie her keine Feuchtigkeit, noch schienen sie mir irgend zerfallen zu seyn. Die verdünnte Schwefelsäure, mit schwefelsaurem Silber untersucht, gab keine Spur von Salzsäure, so dafs das Salmiak, unter diesen Umständen, fix zu seyn scheint.

No. 9. In der Flasche: eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd; in der Röhre: Krystalle von Kaliumeisencyanür. Beide waren unverändert. Es war kein Berlinerblau zu sehen, weder bei den Krystallen noch in der Lösung. Keins dieser Salze hatte sich verflüchtigt.

No. 10. In der Flasche: etwas Kalilösung; in der Röhre: Stücke Calomel. Hier hatte das Kali auf das Glas gewirkt, wie in No. 6.; allein hinsichtlich der Flüchtigkeit des Calomels war nicht die geringste Spur zu entdecken. Es fand sich in der Kalilösung weder schwar-

zes Oxyd, noch irgend eine andere Substanz, welche die Annahme erlaubt hätte, dafs Calomel übergegangen wäre.

No. 11. In der Flasche: Kalilösung; in der Röhre: Stücke von Aetzsublimat. Hier hatte das Kali wie vorhin gewirkt; auch war Kohlensäure durch den Stöpsel eingedrungen, so dafs das Kali nicht mehr kaustisch war; es waren aber deutliche Anzeigen von Sublimation des Quecksilberchlorids da, und kleine Krystalle von denselben fanden sich selbst unten an dem Stöpsel der Flasche sitzend. Mithin ist der Aetzsublimat in gewöhnlichen Temperaturen flüchtig.

No. 12. u. 13. In den Flaschen: Lösung von chromsaurem Kali; in der einen Röhre: gepulvertes Chlorblei, in der andern: Krystalle von salpetersaurem Blei. In beiden Versuchen hatte das chromsaure Kali auf das Blei des Glases gewirkt und dasselbe gelb und trübe gemacht, so dafs sich über die Unflüchtigkeit der Bleisalze nicht entscheiden liefs.

No. 14. In der Flasche: Lösung von Jodkalium; in der Röhre Chlorblei. Beide waren unverändert geblieben. Die Lösung des Jodkaliums war vollkommen klar und farblos, und keine Spur vom Chlorblei übergegangen.

No. 15. In der Flasche: Lösung von Chlorcalcium; in der Röhre: Krystalle von kohlensaurem Natron. Ein Theil des Wassers war zu dem kohlensauren Natron übergegangen; allein dieses, wie die zurückgebliebene Lösung von Chlorcalcium, war vollkommen klar. Von keinem Salze hatte sich demnach etwas verflüchtigt.

No. 16. In der Flasche: verdünnte Schwefelsäure; in der Röhre: Stücke von salpetersaurem Ammoniak. Das Letztere war ein wenig feucht. Die Säure zeigte bei Untersuchung einen Gehalt von Salpetersäure, während die Probesäure No. 7. ganz frei von derselben war. Es scheint demnach, als sey das salpetersaure Salz in gewöhnlichen

Temperaturen flüchtig; doch ist es eben so möglich, daſs in demselben eine langsame Zersetzung statt fand, und so Salpetersäure oder deren Elemente übergingen.

No. 17. In der Flasche: Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; in der Röhre: Krystalle von Kaliumeisencyanür. Die Krystalle hatten das Wasser meist von dem Kupfersalz angezogen; allein die Lösung des Kalisalzes besaſs, wie die des Kupfersalzes, ihre eigenthümliche Farbe. Keins war gebräunt, mithin auch keins der Salze verflüchtigt worden.

No. 18. In der Flasche: Lösung von essigsaurem Blei; in der Röhre: Jodkalium. Das Bleisalz war nun trocken, indem das Jodkalium alles Wasser an sich gezogen hatte; auch bildete dieſs eine braune Lösung mit einem Gehalt von freiem Jod. Wahrscheinlich war ein wenig Essigsäure übergegangen und hatte diese Veränderung im Jodkalium erzeugt. Es war kein Jodblei in der Röhre zu sehen, wohl aber in der Flasche, sehr wahrscheinlich in Folge der Verdampfung des freien Jods aus der Lösung in der Röhre.

Es ist demnach, wie aus diesen Versuchen erhellt, kein Grund da zu glauben, daſs Wasser oder sein Dampf denjenigen Substanzen Flüchtigkeit, selbst im schwächsten Grade, ertheile, welche für sich ihre Verdampfungsgränze oberhalb der gewöhnlichen Temperaturen liegen haben, und eben so wenig kann also eine in der Natur vorkommende Verdampfung Wirkungen der Art in der Atmosphäre erzeugen.

Es erhellt ferner, daſs salpetersaures Ammoniak, Quecksilberchlorid, Oxalsäure und vielleicht oxalsaures Ammoniak zu den Substanzen gehören, die in gewöhnlichen Temperaturen Dampf entwickeln.

Um doch wenigstens das quantitative Verhältnifs der unorganischen Stoffe zu den organischen bestimmen zu können, wurde so viel von den Gehäusen, als es der Vorrath erlaubte, eingeäschert. Das Gewicht derselben betrug nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur 0,6 Grm., und die Menge der erhaltenen Asche 0,015 Grm. oder 2,5 Procent. Die Asche war nicht vollkommen auflöslich in Säuren, und bestand aus kohlensaurem Kalk und etwas Kieselerde, welche letztere aber wahrscheinlich nur als feine Sandkörnchen in den einzelnen Zellen haftete.

2) Untersuchung eines Harnsteins.

Die mehrfach bezweifelte Existenz der aus kohlensaurem Kalk bestehenden Harnsteine, auf deren Vorkommen Marcet zuerst aufmerksam machte, und die später von Frommherz *) ebenfalls beobachtet wurden, war die Veranlassung zur Untersuchung einer Concretion, die sich in kleinen Stücken, ungefähr von der Gröfse eines Nadelknopfes, in geringer Menge abgesondert hatte. — Die Farbe dieser Fragmente war sowohl auf der Oberfläche als im Innern sich gleich, und bildete ein schmutziges Weifs, welches an einzelnen Stellen in's Gelbe überging; die Gestalt war meist eine etwas abgerundete, jedoch ohne Regelmäfsigkeit; concentrische Lagen konnten an keinem Exemplare bemerkt werden, eben so wenig wie sich durch Hülfe des Vergröfserungsglases eine krystallinische Structur der einzelnen Theilchen oder ein besonderer Kern in der Mitte der Steine unterscheiden liefs. Die Härte der Masse war nicht bedeutend, schon zwischen den Fingern liefs sich dieselbe zum Staube zerdrücken.

Der Einwirkung der Hitze ausgesetzt, färbten sich die Concretionen schwarz, in Folge einer geringen Menge eines organischen Stoffes; bei der Glühhitze erschien aber

*) Jahrbuch der Chemie und Physik. XVI. p. 329.

die weifse Farbe wieder, ohne dafs das Volumen oder die Gestalt eine Veränderung erlitten hätten.

Eine vollständige und farbenlose Auflösung bewirkten die meisten Säuren, selbst im verdünntesten Zustande, die immer unter starker Entwicklung von Kohlensäure erfolgte. Die Auflösungen wurden auf alle die übrigen Säuren, besonders auf Kleesäure und Phosphorsäure, die sonst an Kalk gebunden bisher in den Harnsteinen aufgefunden sind, vergeblich geprüft. Harnsäure war ebenfalls nicht vorhanden, wie sich bei dem Erwärmen eines Bruchstücks der Masse auf einer Glasscheibe, nachdem es mit Salpetersäure befeuchtet war, zeigte.

Basische Körper waren, aufser Kalk, in dem untersuchten Exemplar ebenfalls nicht vorhanden. Die salpetersaure Auflösung wurde mit Aetzkali versetzt und auch auf Ammoniak geprüft, welches sich jedoch weder durch den Geruch, noch durch die Bildung von weifsen Nebeln, bei Annäherung eines mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Stäbchens, zu erkennen gab.

Kohlensaurer Kalk ist also als Hauptbestandtheil der untersuchten Masse zu betrachten. Die schwarze Färbung, die dieselbe beim Glühen erleidet, beweist die Gegenwart einer animalischen Substanz, die der geringen Quantität wegen nicht näher bestimmt werden konnte, wahrscheinlich aber nur aus einer schleimigen Materie bestehen möchte, die das Bindemittel der Concretionen ausmachte.

Der anhaltende Gebrauch von Kohlensäure-haltigen Wässern und jungen Weinen entfernte diese Steine vollständig aus dem Körper und verhinderte ihre Wiederentstehung.

3) Untersuchung einer Fettgeschwulst.

Die untersuchte Fettmasse hatte sich an dem Rücken eines Mannes gebildet und eine ausgezeichnete Gröfse erlangt. Die Farbe derselben war äufserlich grauweifs, im Innern dagegen gelblich. Die Consistenz geringer als die

des gewöhnlichen Menschenfettes, und die Schmelzbarkeit ebenfalls gröfser.

Durch Behandlung mit kochendem Alkohol wurde der Oelstoff von dem Talgstoff getrennt, die Quantität des ersteren war aber etwas bedeutender, als sie in den normalen Fettgebilden sich zu finden pflegt. Die leicht schmelzbare Masse mit Wasser behandelt, lieferte eine Auflösung von Eiweifsstoff, welches, nachdem die Flüssigkeit bei gelinder Temperatur concentrirt war, durch alle für den Eiweifsstoff empfindlichen Reagentien sich nachweisen liefs. Fleischextract (*Osmazom*) enthielt die Geschwulst nicht. Zur Entdeckung desselben wurde die Auflösung des Eiweifsstoffes gelinde concentrirt und das Eiweifs durch Alkohol gefällt, die von dem Coagulum abfiltrirte Flässigkeit darauf beinahe bis zur Trockne gekocht und mit Alkohol behandelt, wodurch jedoch nichts aufgelöst wurde. Einen gummiartigen Körper, wie Nees v. Esenbeck d. j. *) ihn in einer Fettgeschwulst fand, konnte ich nicht entdecken.

Zur Bestimmung der mineralischen Stoffe wurde ein Theil der Geschwulst verbrannt und die zurückbleibende Asche untersucht. Dieselbe bestand gröfstentheils aus phosphorsaurer Kalkerde mit einer geringen Menge kohlensaurem Kalk.

4) Untersuchung zweier hydropischen Flüssigkeiten.

Wenn wir auch in den hydropischen Flüssigkeiten meistentheils immer dieselben Bestandtheile antreffen, so findet doch in quantitativer Hinsicht oft ein sehr bedeutender Wechsel statt, der sich besonders auf das vorhandene Eiweifs und auf den Kochsalzgehalt bezieht. Dafs der Gehalt an Eiweifsstoff mit der Krankheit zunimmt, ist eine alte Erfahrung, jedoch sind auch Fälle bekannt, wo derselbe nur wenige Procent beträgt, dagegen die Menge des Kochsalzes bedeutend steigt. Dieser letzte

*) Kastner's Archiv. XII. 460.

Fall ist für die Besiegung der Krankheit der günstigste, und selten pflegt das einmal abgezapfte Wasser sich wieder zu ergänzen. Die Farbe einer solchen Flüssigkeit war schwach gelblich, der Geruch fade und der Geschmack salzig, die Durchsichtigkeit vollständig, und selbst beim Kochen schied sich kein flockiger Körper aus. 3000 Gr. einer solchen Flüssigkeit, bei gelinder Temperatur bis zur Trockne verdampft, lieferten einen 50,1 Gr. schweren festen Rückstand.

Die quantitative Zusammensetzung von 1000 Gr. war Folgende:

Wasser	983,3	Gr.
Eiweiſs	2,0	—
Kohlensaures Natron .	1,6	—
Kochsalz	8,9	—
Phosphorsaures Natron .	0,5	—
Schleimige Stoffe . .	1,2	—
	997,5	Gr.

Eine andere nur qualitativ untersuchte hydropische Flüssigkeit besaſs eine schwach grünlich-gelbe Farbe, besaſs den faden Geruch, den diese Flüssigkeiten immer zeigen, dagegen keinen auffallend salzigen Geschmack. Das Fluidum war dickflüssiger, klebrig, lieſs sich zwischen den Fingern zu Fäden ziehen und schäumte beim Schütteln stark. Die aufgelösten Stoffe bestanden aus vielem Eiweiſsstoff, wenig kohlensaurem, salzsaurem und phosphorsaurem Natrum, auſserdem etwas milchsaurem Natrum (?) (*Osmazom*) und einer schleimigen Materie.

Die Quantität des Eiweiſses war so bedeutend, daſs die Flüssigkeit bei dem Erhitzen vollständig gerann, und die Gefäſse, worin der Versuch angestellt wurde, umgewendet werden konnten, ohne daſs sich etwas abschied. Die Reagentien, welche den Eiweiſsstoff fällen, brachten so bedeutende Niederschläge hervor, daſs meistentheils nur eine zusammenhängende Masse entstand, ungefähr wie

es das, nicht durch Wasser verdünnte, Eiweifs in den Eiern zeigt.

XII. *Beleuchtung mit natürlichem Gase; Heizung mit Mineralwasser.*

Bereits im vorigen Bande dieser Annalen, S. 603., wurde wurde auf das häufige Vorkommen von Kohlenwasserstoffgas am Südufer des Eriesee's aufmerksam gemacht. Ein neues Beispiel davon liefert das Dorf Fredonia, im Staat New-York, ungefähr 2 engl. Meilen südlich von genanntem See. Es wird gegenwärtig ganz durch Gas erleuchtet, das aus einem in Stinkstein hinabgeführtem Bohrloch hervorströmt, und das man, nachdem es in einem Gasometer aufgefangen ist, durch Röhren in die Wohnungen leitet. Die Unternehmer der Anstalt liefern die Flamme für 1½ Dollar jährlich; das Licht dieses Gases ist jedoch nicht so lebhaft wie das des künstlichen (*Journ. of the Roy. Inst.* 1. 203.).

Gewissermafsen ein Seitenstück hiezu bildet die Anwendung, welche man in Chaudes-Aigues, im Departement Cantal, von der heifsen Quelle, *fontaine du Par*, gemacht hat. Das Wasser dieser Quelle besitzt eine Temperatur von 80° C. und ist deshalb, da es zugleich sehr reichlich fliefst (160 Liter zu der Minute), schon seit langer Zeit zu verschiedenen ökonomischen Zwecken benutzt. Seit 1815 wird es auch zu einer regelmäfsigen Heizung der Wohnungen angewandt; sieben Achtel von den 350 Häusern der Stadt werden gegenwärtig, von Anfang Nov. bis Ende April, durch eine zweckmäfsige Röhrenleitung mit diesem wohlfeilen Heizmittel versehen, das, nach Hrn. Berthier's Berechnung, den Einwohnern einen Wald von 540 Hectaren Fläche ersetzt. Seit 1827 benutzt man überdiefs die Wärme des Wassers, auf Vorschlag des Hrn. d'Arcet, zum Ausbrüten von Hühnereiern (*Bullet. univers. Sect. V. T. XIV. p.* 237.).

— Mai 1830

Tag.	Ba[r]	Wetter.		
	9	9 U.	12 U.	3 U.
1	335	heiter	heiter	heiter
2	36	- -	vermischt	bedeckt, regnigt
3	37	vermischt	heiter	heiter
4	39	bedeckt	vermischt	- -
5	39	heiter	heiter	- -
6	37	sehr heiter	- -	- -
7	33	heiter	- -	vermischt
8	35	- -	- -	heiter
9	33	- -	- -	- -
10	31	bed., Regen, Hag.	bedeckt	bedeckt
11	31	bedeckt	bedeckt	vermischt
12	32	vermischt	- -	- -
13	34	heiter	vermischt	- -
14	37	- -	heiter	heiter
15	38	bedeckt	- -	- -
16	38	- -	- -	- -
17	37	heiter	vermischt	vermischt
18	36	- -	heiter	heiter
19	33	bed. Regensch.	bedeckt	- -
20	34	-	vermischt	- -
21	35	heiter	vermischt	heiter
22	35	- -	heiter	- -
23	36	bedeckt	- -	- -
24	36	heiter	- -	vermischt
25	32	- -	- -	- -
26	32	vermischt	- -	heiter
27	31	bedeckt	bedeckt	vermischt
28	31	-	- -	- -
29	34	vermischt	heiter	heiter
30	37	heiter	vermischt	bedeckt
31	36	bedeckt	heiter	heiter
	336			
	335			
	334			
	333			

	Wetter.		
3 U.	9 U.	12 U	3 U.
SW.	bedeckt	heiter	heiter
W.	heiter	vermischt	vermischt
O.	- -	heiter	heiter
SW.	vermischt	vermischt	vermischt
W.	heiter	heiter	heiter
NO.	- -	- -	
NW.	- -	- -	heiter
W.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
O.	- -	- -	vermischt
SW.	vermischt	heiter	heiter
NW.	vermischt	bedeckt	Regen
W.	heiter	- -	bedeckt
W.	Regen	Regen	- -
SW.	bedeckt	bedeckt	- -
S.	- -	- -	vermischt
NW.	vermischt	vermischt	heiter
W.	- -	bedeckt	bedeckt
W.	bedeckt	- -	- -
	vermischt	heiter	heiter
S.	- -	vermischt, Reg.	vermischt
W.	bewölkt	bewölkt, regnigt	heiter
SW.	vermischt	Regen	Regen
W.	bedeckt	bedeckt	vermischt
W.	vermischt	vermischt	heiter
O.	heiter	heiter	vermischt
O.	vermischt	- -	heiter
O.	heiter	- -	- -
W.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
SO.	heiter	vermischt	vermischt
O.	- -	regnigt	regnigt
bis 10			
- 20			
- 30			
- 30			

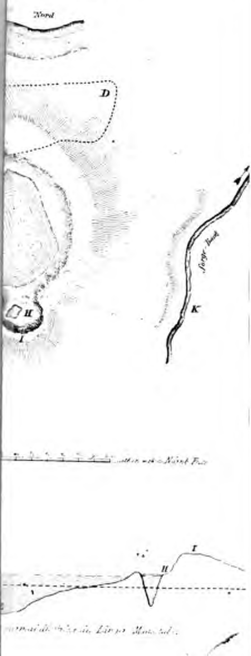
lin. — Juli 1830.

Tag.	3 U.	Wetter. 9 U.	12 U.	3 U.
1	W.	heiter	vermischt	bedeckt
2	SO.	bedeckt	bedeckt	heiter
3	NW.	- -	regnigt	bedeckt
4		heiter	vermischt	- -
5	NW.	vermischt	bedeckt, Regen	- -
6	W.	heiter	heiter	heiter
7	S.	- -	- -	- -
8	W.	vermischt	vermischt	vermischt
9	S.	bedeckt, regnigt	bedeckt, regnigt	bedeckt, regnigt
10	W.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
11	W.	vermischt	vermischt	heiter
12	SSW.	- -	- -	bedeckt, Regen
13		heiter	heiter	heiter
14		sehr heiter	- -	- -
15		- -	sehr heiter	sehr heiter
16	SO.	- -	- -	- -
17	SO.	vermischt	bedeckt Regen	bedeckt, Regen
18	NW.	- -	heiter	heiter
19	S.	heiter	sehr heiter	sehr heiter
20	SSW.	vermischt	heiter	bedeckt
21	W.	bedeckt, regnigt	bedeckt	bedeckt
22	W.	vermischt	heiter	heiter
23	SW.	heiter	- -	vermischt
24	SW.	- -	vermischt	- -
25	NW.	bed., Staubregen	- -	heiter
26	O.	sehr heiter	sehr heiter	sehr heiter
27	NO.	- -	- -	- -
28	ONO.	- -	heiter	heiter
29	O.	- -	- -	sehr heiter
30	O.	- -	sehr heiter	heiter
31	O.	heiter	heiter	- -
is 10				
- 20				
- 31				
- 31				

ı. — August 1830.

E	Wetter.		
3 U.	9 U.	12 U.	3 U.
W.	heiter	heiter	heiter
SW.	vermischt	vermischt	- -
WNW.	heiter	heiter	- -
S.	-	- -	- -
S.	- -	- -	- -
SW.	vermischt	bedeckt	bedeckt
W.	bedeckt	- -	- -
N.	vermischt	bedeckt, Regen	bedeckt
NW.	bedeckt	heiter	heiter
O.	heiter	- -	- -
W.	bedeckt, Regen	bedeckt, Regen	bedeckt, regnigt
WSW.	heiter	vermischt	vermischt
S.	- -	heiter	heiter
W.	- -	vermischt	vermischt
SW.	- -	heiter	heiter
SW.	vermischt	bedeckt	bedeckt
ONO.	heiter	bedeckt, Regen	vermischt
W.	bedeckt, Regen	- - - -	bedeckt, Regen
SW.	- - - -	- - - -	- - - -
W.	- - - -	bedeckt	bedeckt
WSW.	bedeckt	bedeckt, Regen	vermischt
W.	- -	bedeckt	bedeckt
W.	- -	vermischt	- -
S.	vermischt	- -	heiter
SW.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
SW.	- -	- -	- -
W.	heiter	vermischt	heiter
SW	bedeckt	- -	- -
SW.	heiter	- -	bedeckt
	- -	heiter	vermischt
W.	vermischt	vermischt	- -
10			
20			
31			
31			

…ſee bei Salzungen.

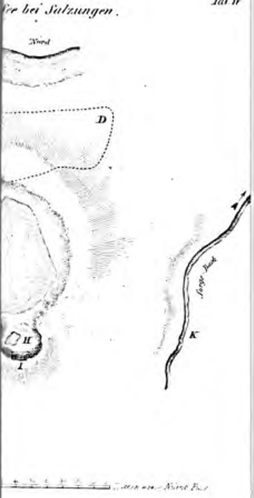


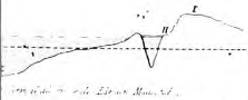
Digitized by Google

n. — August 1830.

E	Wetter.		
3 U.	9 U.	12 U.	3 U.
W.	heiter	heiter	heiter
SW.	vermischt	vermischt	- -
VNW.	heiter	heiter	- -
S.	-	- -	- -
S.	- -	- -	- -
SW.	vermischt	bedeckt	bedeckt
W.	bedeckt	- -	- -
N.	vermischt	bedeckt, Regen	bedeckt
NW.	bedeckt	heiter	heiter
O.	heiter	- -	- -
W.	bedeckt, Regen	bedeckt, Regen	bedeckt, regnigt
VSW.	heiter	vermischt	vermischt
S.	- -	heiter	heiter
W.	- -	vermischt	vermischt
SW.	- -	heiter	heiter
SW.	vermischt	bedeckt	bedeckt
ONO.	heiter	bedeckt, Regen	vermischt
W.	bedeckt, Regen	- - - -	bedeckt, Regen
SW.	- - - -	- - - -	- - - -
W.	- - - -	bedeckt	bedeckt
VSW.	bedeckt	bedeckt, Regen	vermischt
W.	- -	bedeckt	bedeckt
W.	- -	vermischt	- -
S.	vermischt	- -	heiter
SW.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
SW.	- -	- -	- -
W.	heiter	vermischt	heiter
SW	bedeckt	- -	- -
SW.	heiter	- -	bedeckt
	- -	heiter	vermischt
W.	vermischt	vermischt	- -
10			
20			
31			
31			

Taf. IV





ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XX.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ZWANZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE SECHSUNDNEUNZIGSTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1830.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

I n h a l t

des Bandes XX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Zweites Stück.

Drittes Stück.

Viertes Stück.

Berichtigungen zum Aufsatz von v. Bonsdorff, Bd. XVII.

Seite 115. Zeile 6. v. u. statt *elektro-chemischen* lies: *electro-negativen*
— 117. Z. 9. v. o. st. *angestellt worden* l. *angefangen.*
— 118. Z. 6. v. o. st. *wodurch ich* l. *so wie ich auch.*
— 122. Z. 2. v. o. st. *Lampe* l. *Kugel.*
— 123. Z. 13. v. u. st. *Kali's* l. *Kalium.*
— 125. Z. 6. v. o. st. 78° l. 68°.
— 126. in der Note **) Zeile v. o. st. *Octo-Dodecaëder* l. *Cubo-Dodecaëder.*
— 127. in dem berechn. Verhältn. st. 38,87 l. 33,87.
— 128. Zeile 12. v. u. st. *oder* l. *auch.*
— 131. Z. 4. v. o. st. 9,77 l. 5,77.
— 132. Z. 13. v. o. heifst es: *aus mehr Calciumchlorid.*
— 132. Z. 17. steht: *eine Lauge von,* l. *ein Flöckchen.*
— 136. Z. 13. statt *quantitativen* l. *qualitativen.*
— 247. Z. 1. v. u. und S. 248. Z. 1. v. o st. *kleineren Kolben angewandt, damit etc.* l. *kleinerem Kaliber angewandt, wodurch etc.*
— 250. Z. 4. v. u. heifst: *wenn man, die verdünnte, die geröthete, und die durch eins der genannten Chloride veränderte Lackmuslösung vergleicht.*
— 251. Z 9. v. u. statt *regelmäfsigen* l. *deutlichen.*
— 254. Z. 3. v. o. st *Platinchlorid* l. *das Chloro-Platinat.*
— 255. Z. 7. v. o. steht: *die zweite*, soll seyn: *die zwei zuletzt genannten Weisen.*
— 262. Z. 2 v. o. st. *dünnen* l. *engen.*
— 263. Z. 6. st. 15,91 l. 22,46.

ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, NEUNTES STÜCK.

I. *Ueber die Beugung der Glasoberfläche beim Zerspringen;*

von E. H. Weber und W. Weber.

Eine zufällig gemachte Erfahrung bei Versuchen, welche wir gemeinschaftlich über die Veränderungen anstellten, die ein schwach gespannter fadenförmiger Körper (ein Haar, eine Schnur, ein Draht) erfährt, wenn er stärker gespannt wird, machte uns auf eine, so viel wir wissen, noch nicht beschriebene mechanische Potenz aufmerksam, auf eine Vorrichtung, vermöge deren ein Gewicht von geringer Gröſse benutzt werden kann, um einen über alle Erwartung groſsen Druck auszuüben.

Wenn man nämlich einen solchen fadenförmigen, festen Körper, zum Beispiel an seinem oberen Ende befestigt, während man an seinem unteren Ende ein Gewicht frei herabhängen läſst, so erleidet er gleichzeitig eine dreifache Veränderung: nämlich, während die *Länge* des Fadens zunimmt, nimmt seine *Dicke* und sein *specifisches Gewicht* ab.

In einer Reihe von Versuchen, welche in anatomischer und physiologischer Rücksicht wichtig zu seyn schienen, wurden die *Dickenänderungen* beobachtet, und mit

dem Mikroskope gemessen, welche Haare von Menschen und Thieren erleiden, während sie gespannt und in die Länge gezogen werden. — Um diese Dickenänderungen zu messen, eigneten sich vorzüglich die Haare des Löwen, weil sie rund und cylindrisch sind, während die Haare des Menschen und anderer Thiere platt gedrückt sind, und eine Durchschnittsfläche zeigen, die der Durchschnittsfläche einer Bohne ähnlich ist. Menschliche Haare verhalten sich fast wie Fäden von Gummi elasticum, sie lassen sich fast in gleichem Maafse in die Länge ziehen, und dehnen sich z. B., ohne zu zerreifsen, um $\frac{1}{3}$ ihrer Länge aus und werden dabei dünner. Als die ausdehnende Kraft zu wirken nachliefs zog sich das Haar zusammen; erhielt jedoch nicht völlig seine ursprüngliche Länge wieder. — Als es um $\frac{1}{4}$ seiner Länge ausgedehnt worden, blieb es um $\frac{1}{10}$, als es um $\frac{1}{3}$ ausgedehnt worden, blieb es nahe um $\frac{1}{6}$ seiner ursprünglichen Länge verlängert. Auch bei Anspannung des Löwenhaares war die Ausdehnung und die damit verbundene Dickenänderung grofs genug, dafs die Verminderung des Durchmessers mit dem Mikroskope und Mikrometer gemessen werden konnte.

In einer anderen Reihe von Versuchen, welche in physikalischer Rücksicht interessant zu seyn schien, wollten wir die Aenderung des *specifischen Gewichts* bestimmen, welche ein Eisendraht erleidet, während er durch Gewichte gespannt wird. Wir liefsen eine Glasröhre an ihren beiden Enden in eiserne Ringe fassen und das eine Ende des Drahts an einem dieser Ringe befestigen, während der Draht in seiner ganzen Länge durch ein am andern Ende angehängtes Gewicht vertical gespannt wurde. In diesem Zustande der Spannung wurde nun der Draht auf die Glasröhre so aufgewickelt, wie die Klavierdrähte auf hölzerne Rollen aufgewickelt zu werden pflegen. Das Mittel, eine sehr regelmäfsige Aufwickelung zu bewirken, bestand darin, dafs die Glasröhre über einen horizontalen mit Zwirn umwundenen Holzcylinder geschoben

und befestigt wurde. Wenn nun dieser Cylinder durch eine Kurbel gedreht wurde, so mufste der gespannte Draht sich auf die Glasröhre aufwickeln. Nach vollendeter Aufwickelung, noch während das Gewicht den Draht spannte, sollte dann das zweite Ende des Drahts, an welchem das Gewicht hing, mittelst einer Schraube an einem der beiden Metallringe, in welche die Glasröhre gefafst war, festgeklemmt werden. — Wir wollten darauf eine doppelte specifische Wägung des Drahts (sammt der Glasröhre, auf welche er gewickelt war) vornehmen; die eine, wenn der Draht in stark gespanntem Zustande, die andere, wenn er in schwach gespanntem Zustande auf die Glasröhre aufgewickelt worden war. Denn weil der Draht in seinem gespannten Zustande einen gröfseren Raum einnimmt (weil sein specifisches Gewicht durch die Anspannung vermindert wird), und also, in Quecksilber getaucht, eine gröfsere Quantität Quecksilber verdrängt, als der ungespannte Draht, so würde man, wenn man zugleich auf die Zusammendrückung der Glasröhre Rücksicht genommen hätte, aus der doppelten specifischen Wägung die Aenderung des specifischen Gewichts des Eisendrahts in Folge seiner Anspannung zu berechnen. im Stande gewesen seyn.

Allein, nachdem wir den Draht zwei Mal und bei einer anderen Glasröhre drei Mal über einander aufgewickelt hatten, und nun die erstere Röhre mit der dritten, die zweite mit der vierten Reihe von Drahtwindungen umgaben, so erschlaffte plötzlich der aufgewundene Draht, und eine genauere Untersuchung zeigte, dafs *die schraubenförmigen Drahtwindungen durch den ungeheuren Druck, den sie auf die Glasröhren ausgeübt hatten, ein Stück der Glasröhre in dünne Scheiben oder Ringe, welche gleichfalls Fragmente von Schraubenwindungen, und die gerade so breit waren, als der Draht dick war, gespalten hatten.* Mehrere hatten sich so grofs erhalten, dafs die Stücke eine ganze Schraubenwindung

bildeten. Einige Stücke stellten auch dickere Ringe dar, bei denen es zuweilen gelang, die Spaltung in kleinere schraubenförmige Stücke durch eine kleine Nachhülfe zu vollenden. Mehrere andere aber waren durch den zu gleicher Zeit sich verschiebenden Draht in viele Stücken zerbrochen.

Es übte bei diesen Versuchen schon jeder einzelne Ring des aufgewundenen Drahts einen sehr beträchtlichen Druck auf die Oberfläche der Glasröhre aus. So viel Ringe neben einander auf die Glasröhre aufgewickelt wurden, so vielfach war der Druck auf die Oberfläche. Als die ganze Oberfläche der Glasröhre mit Ringen bedeckt war, so bedeckten wir den von diesen Ringen gebildeten Cylinder mit einer neuen Lage von Ringen. Auf diese Weise wuchs der Druck, wie wir sogleich zeigen werden, so weit, dafs jede von einer Schraubenwindung bedeckte Stelle der Glasröhre einen Druck, der 526 Atmosphären gleich kam, die ganze $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Glasröhre, deren Peripherie 24,2 Par. Lin. und deren Glasdicke 0,513 P. L. betrug, einen Druck von 13036000 Grm. oder 253 Centn.

Der Umfang der zu unseren Versuchen angewandten Glasröhre betrug nämlich 24,2 Pariser Linien; der Durchmesser des darauf gewickelten Eisendrahts, 22 Mal genommen, betrug 3,2 Par. Lin., folglich die Dicke des Drahts $\frac{3,2}{22}=0,1455$ Par. Lin.; ein 1 Par. Fufs langes Stück dieses Eisendrahts wog $0^{gr.},215$, die Spannung des Drahts, bei welcher er auf die Glasröhre aufgewickelt wurde, betrug 4150 Grm., folglich der Druck p, den der unter einem Drahtringe befindliche Theil der Oberfläche der Glasröhre (dessen Flächenraum $=0,1455 \,.\, 24,2$ $=3,521$ Quadratlinien grofs war) erleidet:

$$p=2\,.\,3,14159\ldots\times 4150=26075 \text{ Grm. *)}.$$

*) Der Druck eines bei p Grammen Spannung aufgewundenen Drahtringes auf die Oberfläche einer Röhre ist:

$$=2\pi\,.\,p,$$

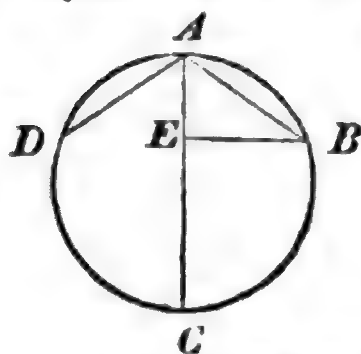
wo π das Verhältnifs des Durchmessers eines Kreises zur Peri-

Jeder Quadratzoll der Glasoberfläche erlitt folglich einen $\frac{144}{3,321}$ Mal gröfseren Druck:

$$=1066000 \text{ Grm.},$$

und zwar als die Röhre mit *einer* Reihe von Drahtringen bedeckt war, das ist ein Druck von 140 Atmosphären. Bei zwei Reihen von Drahtringen betrug der Druck fast das Doppelte, oder, wie weiter unten genauer berechnet werden wird, 274 Atmosphären. Bei drei Reihen von Drahtringen betrug der Druck fast das Dreifache, oder, wie weiter unten genauer berechnet werden wird, $402\frac{1}{2}$ Atmosphären. Bei vier Reihen von Drahtringen betrug der Druck fast das Vierfache, oder, wie schon oben erwähnt worden, und weiter unten genauer berechnet werden wird, 526 Atmosphären. Dieser Druck war

pherie bezeichnet. — Denn wenn wir ein reguläres Polygon dem Kreise substituiren, dessen Seite $=y$, dessen Perimeter $=\Pi$ und dessen Seitenzahl $=\frac{\Pi}{y}$, so übt der Draht auf die Seiten des Polygons keinen Druck, sondern blofs auf die Winkelpunkte des Polygons aus. Ist in beifolgender Figur A der Winkelpunkt des Polygens, $ABCD$ der umschriebene Kreis, dessen Halbmesser zur Längeneinheit genommen werde, $AB=AD$ $=y$, BE ein Perpendikel auf den Durchmesser AC, so ist, dem Parallelogramm der Kräfte gemäfs, wenn nach AB und AD zwei gleiche Kräfte $=p$ ziehen, der Druck auf den Winkelpunkt A



$$=2AE.\frac{p}{y},$$

wegen Aehnlichkeit der Dreiecke ABC und AEB:

$$2:y=y:AE,$$

folglich der Druck auf den Winkelpunkt A

$$=py,$$

folglich auf alle Winkelpunkte des Polygons zusammen

$$=p\Pi.$$

Substituirt man einen Kreis dem Polygone, so tritt 2π an die Stelle von Π, folglich ist der Druck auf die ganze Peripherie:

$$=2\pi.p.$$

aber dann so grofs, dafs die Röhre, an allen Stellen, wo er statt fand, spaltete, und die beschriebenen Glasringe oder Glasspäne bildete *).

*) Es mufs hiebei bemerkt werden, dafs bei mehrfachen Ueberwindungen der Glasröhre eigentlich nur die oberste Reihe von Drahtringen den vollen Druck ausübt. Die darunter befindliche Reihe von Ringen erleidet selbst eine Verkleinerung ihres Umfangs und eine damit verbundene Abspannung. Will man in unseren Versuchen die Zusammendrückung des Glascylinders in Rechnung ziehen; so wird man über den von den Drahtringen auf die Glasoberfläche ausgeübten Druck zu folgenden Resultaten geführt.

§. 1.

Wenn zwei Eisendrahtringe bei gleicher Spannung successive über die Glasröhre über einander gewunden werden, von denen der erste (oberste) einen Druck $=2\pi . p$ ausübt, wo π und p die Bedeutung wie in der vorigen Note haben; so üben beide Ringe zusammengenommen auf die Glasröhre einen Druck P aus:

$$P=(2-mz)2\pi . p,$$

wo z die Verkleinerung der Peripherie des zweiten Ringes durch den Druck des ersten, in Theilen ihrer eigenen Länge ausgedrückt, bezeichnet, mz die Verminderung der Spannung des zweiten Rings, die damit verbunden ist, in Theilen der Spannung $2\pi . p$ bezeichnet. Bei dem zu unseren Versuchen angewandten Eisendrahte war, nach unseren Versuchen, mit einer Verkleinerung des Ringes $=0{,}00000061$ eine Abspannung $=1$ Grm. verbunden; folglich:

$$2\pi p . m=\frac{1}{0{,}00000061}.$$

§. 2.

Durch einen Druck $=2\pi . p$ werde die Peripherie der Glasröhre um n Theile ihrer eigenen Länge verkleinert. Die Compressibilität des Glases verhalte sich zur Compressibilität des Eisens wie $n : n+\nu$. Die äufsere Peripherie der Glasröhre verhalte sich zur Länge des auf ihr liegenden in seiner Mitte gemessenen Ringes wie $1 : 1+r$; so ist:

$$z=\frac{(1-mz)n+r(n+\nu)}{1+r}$$

oder näherungsweise mit hinreichender Genauigkeit:

$$z=(1-mz)n;$$

denn z, welches die Verkürzung jenes unmittelbar auf der Glasröhre aufliegenden Drahtringes bezeichnet, ist der Abspannung

7.

Dieses neue Verfahren zur Hervorbringung eines grofsen Druckes kann nun zu mancherlei physikalischen Versuchen benutzt werden. Man kann z. B. einige Eigen-

des Drahts proportional (denn wenn bei unveränderter Temperatur die Länge eines Metalldrahts vermehrt oder vermindert wird, so entsteht eine An- oder Abspannung des Drahts, die seiner Längenänderung proportional ist). Wir können daher mit $2\pi p \,.\, mz$ die Abspannung desjenigen Theils des Drahts bezeichnen, der zunächst die Glasröhre umgiebt, wo $2\pi p \,.\, m$ eine durch Versuche für jeden Draht auszumittelnde Constante bezeichnet. Vor der Abspannung betrug die Spannung des Drahts $2\pi p$; folglich nach der Abspannung desselben:

$$2\pi p(1-mz),$$

welches der Druck des auf der Glasröhre unmittelbar aufliegenden Drahtrings ist. Der Druck des über dem erwähnten Drahtringe liegenden Drahtrings ist dagegen $2\pi p$; folglich der Druck beider Ringe auf die Glasröhre:

$$2\pi p+2\pi p(1-mz),$$

folglich hat dieser Druck, indem ein zweiter Drahtring hinzugekommen ist, um $2\pi p(1-mz)$ zugenommen; denn früher war er $=2\pi p$.

Ein Druck $=2\pi p$ verkleinert die Peripherie der Glasröhre, wie oben gesagt worden ist, um n Theile; folglich hat die Zunahme des Drucks $=2\pi p\ (1-mz)$ die Peripherie der Glasröhre um $(1-mz)n$ Theile verkleinert, denn die Verkleinerung der Peripherie der Glasröhre ist dem Drucke, den die Glasröhre erleidet, proportional. Da aber jener erstere Drahtring, dessen Verkleinerung wir betrachten, auf der Glasröhre unmittelbar aufliegt; so erleidet er in seiner Gröfse dieselben Aenderungen, wie die Peripherie der Glasröhre selbst; folglich ist die Verkleinerung dieses Ringes, welche wir mit z bezeichnet haben:

$$z=(1-mz)n.$$

Diese Formel gilt in aller Strenge von der auf der Glasröhre wirklich aufliegenden Oberfläche des Drahtringes. Wollte man aber von dem Drahtringe nicht die unmittelbar auf der Glasröhre aufliegende Oberfläche, sondern seine Mitte betrachten, so müfste man, aufser der Compressibilität der Glasröhre, auch die Compressibilität der Materie (z. B. des Eisens), aus welchem der Drahtring gebildet ist, in Rechnung ziehen, wo man findet:

$$z=\frac{(1-m)zn+r(n+v)}{1+r}\,{}^{*}.$$

Da aber der Draht sehr fein ist, und die Differenz zwischen

schaften der Materie, aus welcher der Cylinder besteht, damit untersuchen. Es wäre möglich, dafs die Oberfläche dieser Materie einen solchen Zusammenhang hätte,

seiner Compressibilität und der Compressibilität des Glases nicht einmal sehr grofs ist, so können in der zweiten Formel r und v als verschwindend betrachtet werden, wodurch man zu derselben Formel wie früher gelängt.

Aus der Gleichung

$$z=(1-mz)n$$

ergiebt sich:

$$z=\frac{n}{1+mn}$$

$$P=\left(2-\frac{mn}{1+mn}\right)2\pi\,.\,p.$$

§. 3.

Wenn drei Eisendrahtringe successiv auf die Glasröhre über einander gewunden werden, von denen der erste einen Druck $=2\pi\,.\,p$ ausübt, so üben alle drei Ringe zusammen auf die Glasröhre einen Druck P' aus:

$$P'=(3-m(z+z'))2\pi\,.\,p,$$

wo z die Verkleinerung der Peripherie des zweiten Ringes durch den Druck des ersten, z' die Verkleinerung des dritten Ringes durch den Druck des ersten und zweiten bezeichnet.

§. 4.

Mit Beibehaltung der Bezeichnung in §. 2. und mit Vernachlässigung von r und v findet man:

$$z'=(2-m(z+z'))n$$

$$z=(1-mz')n$$

folglich:

$$z=\frac{n-mn^2}{1+mn-m^2n^2}$$

$$z'=\frac{2n-mn^2}{1+mn-m^2n^2}$$

$$P'=\left(3-\frac{3mn-2m^2n^2}{1+mn-m^2n^2}\right)2\pi\,.\,p.$$

§. 5.

Wenn vier Eisendrahtringe bei gleicher Spannung successiv auf die Glasröhre über einander gewunden werden, von denen der erste einen Druck $=2\pi\,.\,p$ ausübt, so üben alle vier Ringe zusammen auf die Glasröhre einen Druck P'' aus:

$$P''=(4-m(z+z'+z''))2\pi\,.\,p,$$

wo z, z', z'' respective die Verkleinerungen der Peripherie des

als bildete sie eine feste Decke über die tieferen Schichten. Der Druck der verschiedenen Ringe auf diese Decke wirkt dann gerade so, wie ein gleichförmiger Druck in

zweiten, dritten, vierten Ringes durch den Druck der über sie aufgewickelten Ringe bezeichnen.

§. 6.

Mit Beibehaltung der Bezeichnung in §. 2., und mit Vernachlässigung von r und v findet man:

$$z'' = (3 - m(z + z' + z''))n$$
$$z' = (2 - m(z' + z''))n$$
$$z = (1 - mz'')n,$$

woraus folgt, dafs

$$z = \frac{n - mn^2 - m^2n^3}{1 + 2mn - m^2n^2 - m^3n^3}$$
$$z' = \frac{2n - mn^2 - m^2n^3}{1 + 2mn - m^2n^2 - m^3n^3}$$
$$z'' = \frac{3n - m^2n^3}{1 + 2mn - m^2n^2 - m^3n^3}$$
$$P'' = \left(4 - \frac{6mn - 2m^2n^2 - 3m^3n^3}{1 + 2mn - m^2n^2 - m^3n^3}\right)2\pi \cdot p.$$

Wäre der Factor $n = o$, so würde der Druck der Drahtringe auf die Glasröhre proportional mit der Zahl der Ringe zunehmen. Der Factor n ist, unseres Wissens, noch nie ausgemittelt worden, und es möchte auch schwierig seyn, durch directe Versuche n zu finden, das heifst, unmittelbar die Zusammendrükkung zu messen, welche eine Glasröhre, wenn sie blofs in ihrer *Cylinderfläche* gedrückt wird, erleidet. Dagegen giebt es ein Verfahren, wodurch man die Zusammendrückung der Glasröhre bestimmt hat, wenn dieselbe blofs an ihren *Endflächen* gedrückt wird. Die dadurch entstehende Zusammendrückung der Glasröhre ist zum Beispiel von Colladon und Sturm gemessen worden (siehe diese Annalen, Bd. 88. S. 55.). Colladon und Sturm fanden, dafs durch den Druck von einer Atmosphäre auf die Endflächen eines Glasstabs dieser Glasstab um 11 Zehnmilliontel seiner Länge verkürzt wurde. Nach Poissons Theorie fester, elastischer Körper nimmt bei dieser Zusammendrükkung die Durchschnittsfläche des Stabes halb so viel, und folglich die Dicke oder die Peripherie des Stabes $\frac{1}{4}$ so viel zu, das ist, wenn auf die Endflächen eines Glasstabes ein Druck von einer Atmosphäre wirkt, so vergröfsert sich seine Peripherie um 11 Vierzigmilliontel. — Ferner hat Poisson folgenden Satz für die Zusammendrückbarkeit fester, hohler Kugeln bewiesen (siehe diese Annalen, Bd. 90. S. 178.):

der Ausdehnung der ganzen Decke, und der Eindruck von keinem Ringe pflanzt sich einzeln und von den Wirkungen der übrigen Ringe abgesondert in's Innere der

$$A = a - \frac{(h a^3 - h' a'^3) a}{5 k (a^3 - a'^3)} - \frac{(h - h') a a'^3}{4 k (a^3 - a'^3)},$$

wo a und a' die Halbmesser der äufseren und inneren Oberfläche im natürlichen Zustande der Kugel, h und h' der Druck auf die äufsere und innere Oberfläche, k ein von der linearen Ausdehnbarkeit der festen Körper abhängiger Factor, A der gesuchte Halbmesser der äufseren Oberfläche ist. — Wenn man annehmen kann, dafs diese für feste, hohle Kugeln bewiesene Formel, auch für feste, an ihren Enden verschlossene Röhren gültig sey, (indem solche feste, an ihren Enden verschlossene Röhren, wenn sie in allen Punkten ihrer *äufseren* Oberfläche gleichen Druck erlitten, in allen ihren Theilen ähnlich blieben), so würde in unserem Falle der Druck von innen Null seyn, folglich:

$$h' = o$$

$$A = a - \frac{h a}{k (a^3 - a'^3)} \left(\frac{a^3}{5} + \frac{a'^3}{4} \right).$$

Wenn man auf die angegebene Weise, nach Poisson's Rechnung, und nach Colladon's und Sturm's Versuchen, im Stande ist, sowohl die Zusammendrückung einer von allen Seiten (an den *Endflächen* und an der *Cylinderfläche*) gedrückten Glasröhre, als auch die Zusammendrückung einer blofs an den *Endflächen* gedrückten Glasröhre zu bestimmen, so ist man im Stande, aus diesen beiden Angaben einen Schlufs auf die Zusammendrückung einer blofs an der *Cylinderfläche* gedrückten Glasröhre zu machen. — α heifse die Verkleinerung der Peripherie der Röhre, in Theilen ihrer eigenen Gröfse, wenn auf die *Endflächen* und auf die *Cylinderfläche* der Röhre ein Druck von einer Atmosphäre wirkt. β heifse die Vergröfserung der Peripherie der Röhre, in Theilen ihrer eigenen Gröfse, wenn blofs auf die *Endflächen* ein Druck von einer Atmosphäre wirkt. x heifse die unbekannte Verkleinerung der Peripherie der Röhre, in Theilen ihrer eigenen Gröfse, wenn blofs auf die *Cylinderfläche* ein Druck von einer Atmosphäre wirkt. Man sieht ein, dafs

$$\alpha = x - \beta,$$

weil man zu demselben Resultate gelangen mufs, wenn man sich den Druck auf die *Cylinderfläche* und auf die *Endflächen* wirklich *gleichzeitig* wirkend denkt, oder wenn man die Wirkungen, die jeder *einzeln* hervorbringt, zusammen addirt.

Materie fort. — Die Oberfläche des Glases ist nicht von der Beschaffenheit, dafs sie einer festen Decke über die tieferen Schichten gliche, und keine partiellen, wellenför-

Nach Poisson's obigem Satze ist:

$$\alpha = \frac{h}{k(a^3 - a'^3)}\left(\frac{a^3}{5} + \frac{a'^3}{4}\right).$$

„Es sey γ die gemessene Verlängerung eines Stabes, l die ursprüngliche Länge des Stabes, ω der Querschnitt senkrecht auf die Axe, p das Gewicht, womit er belastet ist, und p' sein eigenes Gewicht, so ist, sagt Poisson (diese Annal. Bd. 90. S. 179.)

$$k = \frac{2l}{5\gamma\omega}(p + \tfrac{1}{2}p').$$

Nach Colladon und Sturm wird ein 1 Meter langer Glasstab, dessen Querschnitt 13,3 Quadratmillimeter beträgt, 0,06 Millimeter durch einen Druck von 8 Kilogrammen zusammengedrückt. Folglich ist für Glas:

$$k = \frac{2 \,.\, 1000}{5 \,.\, 0{,}06 \,.\, 13{,}3} \,.\, 8000 = 4000000,$$

h ist für eine Atmosphäre und einem Quadratmillimeter als Flächeneinheit:

$h = 10{,}33$ Grammen,

$a = \frac{24{,}2}{2\pi}$ Linien $= 8{,}69$ Millimeter (siehe S. 4.),

$a' = a - 0^{\text{lin.}}{,}513 = 7{,}53$ Millimeter (siehe S. 4.).

Folglich:

$$\alpha = \frac{10{,}33}{4000000(8{,}69^3 - 7{,}53^3)}\left(\frac{8{,}69^3}{5} + \frac{7{,}53^3}{4}\right) = 0{,}00000402.$$

β ist, nach Colladon und Sturm, für den Druck von einer Atmosphäre, und für einen *soliden* Glasstab:

$$\beta = \tfrac{11}{40000000} = 0{,}000000275,$$

folglich ist bei gleichem Drucke auf die Endflächen einer *hohlen* Glasröhre:

$$\beta = 0{,}000000275 \,.\, q,$$

wo q das Verhältnifs der Durchschnittsfläche der Glasröhre zu der eines soliden Glascylinders von derselben äufseren Peripherie ist, in unserem Falle:

$$q = \frac{8{,}69^2}{8{,}69^2 - 7{,}53^2},$$

$$\beta = 0{,}00000110$$

$$x = \alpha + \beta = 0{,}00000512.$$

In unserem Falle beträgt der Druck auf die Oberfläche nicht

mige Eindrücke der einzelnen Drähte verstatte. Denn unsere Versuche beweisen, dafs, wenn man eine Glasröhre dem Drucke dünner, neben einander liegender ge-

eine Atmosphäre, sondern 140 Atmosphären; die Zusammendrückung der Glasröhre wird daher 140 Mal gröfser seyn, als x:

$$n = 140 \,.\, 0{,}00000512 = 0{,}000717.$$

Indem sich für unsere Rechnung, S. 8. bis 9., hieraus der Werth von n ergeben hat, so können wir den Druck der gespannten Drahtringe auf die Glasoberfläche genauer berechnen, und wir finden, indem wir in die Formeln von P, P' und P'', S. 8. bis 9.:

$$m = \frac{1}{0{,}00000061 \,.\, 2\pi p}$$

und $n = 0{,}000717$ setzen, dafs der Druck auf 3,521 Quadratlinien der Glasoberfläche von:

1 Reihe von Ringen	= 26075 Grm.	=140 Atmosphären
2 - - -	= 52150 − 1124	=274 -
3 - - -	= 78225 − 3266	$=402\frac{1}{2}$ -
4 - - -	=104300 − 6352	=526 -

Da übrigens der Gebrauch von Poisson's Formel in unserem Falle auf einer Voraussetzung beruht, so kann man durch wiederholte feine Versuche die Richtigkeit derselben prüfen. Aus der Natur der Sache leuchtet ein, dafs immer derselbe Druck nöthig sey, um durch neben einander und über einander aufgewundene Ringe von gleichem Drahte Glasröhren von gleicher Stärke und gleicher Weite in Ringe zu zerschneiden. Diesen gleichen Druck kann man das eine Mal durch eine stärkere Spannung des Drahts, das andere Mal durch eine gröfsere Anzahl von Ueberwindungen hervorbringen, und den Gesammtdruck durch Anwendung von Poisson's Formel berechnen, und prüfen, ob man durch diese Rechnung beide Mal zu demselben Resultat gelange.

Alle in dieser Note angestellten Betrachtungen gründen sich auf die Voraussetzung, dafs die Friction zwischen dem Eisendraht und der Glasröhre, und zwischen den neben einander und über einander gewundenen Drahtringen grofs genug sey, um jede Verschiebung des Drahts zu verhindern. In der That würde sich der Druck auf die Glasröhre ohne Ende durch Vermehrung der Lagen der Drahtumwindungen vervielfältigen lassen, wenn die Friction dem Drahte verstattete, nachdem er fest aufgewickelt worden ist, mit vollkommener Leichtigkeit sich zu verschieben und in allen seinen Punkten eine gleiche Spannung anzu-

spannter Drähte aussetzt, bei zunehmendem Druck (so dicht auch die Drahtringe an einander liegen) sie doch nicht blofs eine gemeinsame Wirkung in der ganzen Ausdehnung der Glasoberfläche hervorbringen, sondern dafs jeder Ring auch für sich wirke, und der ganze Glascylinder, nach der Lage der Drahtringe, Eindrücke erhalte, und dafs, wenn die *Convexität* der zwischen zwei Eindrücken (zwischen zwei Drahtringen) sich bildenden Ausbeugung der Glasoberfläche eine bestimmte Grenze überschreitet, der Glascylinder, nach den Gesetzen der *Spaltbarkeit* des Glases, in lauter feine Glasringe, oder vielmehr spiralförmige Glasspäne sich scheidet.

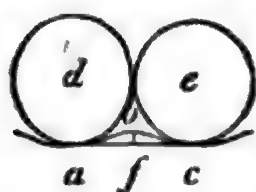
Wenn man aus anderen Versuchen die gröfste Ausdehnung, deren das Glas fähig ist, im Augenblicke, wo es zerreifst, voraussetzt, so kann man aus unsern Versuchen die Tiefe der in die Glasoberfläche gemachten Eindrücke folgern.

Nach Eytelwein*) zerreifst das Glas, wenn es seiner Länge nach ungefähr durch einen dem Drucke von 180 Atmosphären gleichem Gewichte gespannt wird. Wenn die Ausdehnung des Glases mit dem spannenden Gewichte proportional zunähme, so würde danach die Ausdehnung desselben bei der gröfsten Spannung $\frac{1}{5000}$ betragen, da sie bei einer 180 Mal kleineren Spannung nach Colladon's und Sturm's Versuchen 11 Zehnmilliontel beträgt (diese Annal. Bd. 88. S. 55.) (die gröfste Ausdehnung wird noch etwas mehr als $\frac{1}{5000}$ betragen, weil bei einer dem Zerreifsen nahe kommenden Span-

nehmen, und, wenn sie gestört worden ist, wieder herzustellen. So viele Lagen von Drahtwindungen auch aufgewickelt würden, würde die erste durch den Druck der nachfolgenden zwar verkleinert, aber ihre Spannung nur für wenige Augenblicke vermindert und durch Verschiebung des Drahts bald in seiner ursprünglichen Stärke hergestellt werden.

*) Handbuch der Statik fester Körper, II. S. 262.

nung die Ausdehnung gewöhnlich etwas schneller als das spannende Gewicht wächst).



Als nun bei unserem Versuche die Ausbeugung *abc* des Glases zwischen zwei Drähten *d* und *e spaltete*, war die zum Bogen *abc* ausgedehnte Glasfaser *ac* wenigstens um $\frac{1}{5000}$ ihrer Länge ausgedehnt worden. Da der Bogen *abc* sehr klein ist, kann man *ab* und *bc* als geradlinig betrachten. Alsdann findet man die Tiefe des von jedem Drahtringe gebildeten Eindrucks *bf*:

$$bf = \tfrac{1}{2} ac \sqrt{\frac{5001^2}{5000^2} - 1} = \tfrac{1}{100} ac.$$

Nun ist aber in unseren Versuchen der Abstand zweier Ringe *d* und *e* gleich dem Durchmesser eines Ringes $= 0^{\text{lin.}},1455$ (siehe S. 4.), folglich:

$$bf = 0^{\text{lin.}},001455.$$

Wir haben sonach aus den über die Cohäsion des Glases gemachten Versuchen gefolgert, dafs das Glas spaltet, wenn in seiner Oberfläche zwei Eindrücke von $0^{\text{l}},001455$ Tiefe in $0^{\text{l}},1455$ Entfernung von einander gemacht werden. Daraus und aus unseren in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuchen ergiebt sich nun ferner, dafs zur Hervorbringung einer Reihe neben einander liegender Furchen in einer Glasoberfläche von $0^{\text{l}},001455$ Tiefe mit mehreren (gleich dem Drahte) abgerundeten Kanten von $\frac{0,1455}{2}$ Linien Halbmesser auf einen Zoll Länge, jede Kante einen Druck $> \frac{12}{24,2} \,.\, 74959 = 37170$ Grm.

$< \frac{12}{24,2} \,.\, 97948 = 48570$ Grm.

ausüben müsse (siehe S. 4. und 12.). Denn bei einem Drucke von 74959 Grm. jedes 24,2 Linien langen Drahtrings spaltete das Glas noch nicht, und der Eindruck der Ringe war folglich noch nicht $0^{\text{l}},001455$ tief; bei einem Drucke von 97948 Grm. dagegen spaltete die Glasröhre, und der Eindruck in die Glasoberfläche betrug dabei entweder gerade $0^{\text{l}},001455$, oder er betrug wenig mehr. Die

Drahtringe, deren jeder mit 526 Atmosphären (durch seine eigene Spannung und durch die Spannung der über ihn befindlichen Ringe) auf eine 24,2 Linien langen Glasstreifen drückte (siehe S. 5.) brachten nach S. 12. eine gemeinschaftliche Eindrückung der ganzen Oberfläche des Cylinders hervor, welche wir durch Anwendung von Poisson's Formel in Theilen seines Halbmessers gefunden haben:

$$=526 \,.\, 0{,}00000512$$

oder in Pariser Linien:

$$=526 \,.\, 0{,}00000512 \,.\, \frac{24{,}2}{2\pi} \text{ Linien}$$

$$=0{,}01037 \text{ Linien.}$$

Diese Drähte brachten aber auch wellenförmige Aus- und Einbeugungen hervor, deren gröfster Vertical-Abstand

0,001455 Linie

betrug. Die Verkleinerung des Halbmessers der Glasröhre durch den gemeinschaftlichen Eindruck aller Ringe verhielt sich daher zum partiellen Eindruck jedes einzelnen Ringes, wie 7 : 1, oder, mit anderen Worten, die von den Ringen hervorgebrachten wellenförmigen Unebenheiten waren ungefähr 7 Mal so klein, als die Zusammendrückung der Röhre.

Es scheint für die Praxis vielfach wichtig zu seyn, solche Eindrücke in die Oberfläche der Körper berechnen zu können, sowohl um die Gefahr des Spaltens in jedem Falle zu bestimmen, als auch um die von den Unebenheiten herrührenden Hindernisse berechnen zu können. Wir werden daher diese Versuche in Zukunft weiter fortsetzen.

Wir beschliefsen diesen Aufsatz mit einem Versuche, den wir zuletzt noch mit zwei Stücken eines dicken cylindrischen Glasstabes, der in seiner Mitte einen nur sehr kleinen röhrenförmigen Canal hatte, angestellt haben. Das erste Stück hatte einen Umfang von $16\frac{3}{4}$ Pariser Linien, und der Durchmesser des kleinen Canals in

seiner Mitte war 0ˡ·,76. Wir wickelten auf denselben den schon früher beschriebenen Eisendraht, bei 4250 Grm. Spannung, zehn Mal über einander, und die Festigkeit des Stabes widerstand der Gröſse des Drucks, der auf diese Weise hervorgebracht wurde. Als der Draht wieder abgewickelt worden war, fanden wir den Cylinder noch ganz, aber seine Oberfläche fein gerieft, wie als wäre sie mit einer feinen Diamantspitze geritzt, so fein, wie man die Glasmikrometer zu machen pflegt. Diese Riefen waren nicht kleine vom Drahte abgerissene und auf dem Glasstab festgedrückte Eisentheilchen, denn diese Riefen blieben unverändert, als der Glasstab in Salzsäure getaucht wurde, sondern es waren, wie man durch das Auge und durch das Mikroskop erkannte, kleine Ritzen in der Oberfläche des Glasstabes. Der Druck auf den Glasstab war also wirklich groſs genug gewesen, um die Oberfläche des Glases zu zersprengen. Wenn aber bei einem dicken Glasstabe die Oberfläche spaltet, so setzt sich dieser Spalt nicht nothwendigerweise durch die ganze Dicke des Stabes fort, sondern es wird, wie unser Versuch beweist, eine kleinere Kraft erfordert, um bloſs die Oberfläche des Glasstabes, eine gröſsere Kraft, um einen Glasstab seiner ganzen Dicke nach zu spalten. — Um die letztere Kraft zu messen, welche nöthig ist, um einen Glasstab seiner ganzen Dicke nach zu spalten, haben wir ein zweites Stück des Glasstabes, das einen Umfang von 12,9 Linien hatte, und bei welchem der Durchmesser des kleinen röhrenförmigen Canals in seiner Mitte 0ˡ·,5 betrug, mit demselben Draht umwickelt, während derselbe mit 6250 Grm. gespannt war. Als wir sechs Lagen von Drahtwindungen über einander aufgewickelt, und einige Windungen der siebenten Lage gebildet hatten, sprang die Röhre an der Stelle, wo sich der letzte Reif befand, quer durch, die Bruchfläche war ziemlich glatt, und zeigte an einigen Stellen den Anfang von kleinen Blättchen, welche der Draht von der übrigen Glasmasse losgespaltet hatte.

hatte. Einige feine gläserne Kreisscheiben fielen auf den Boden im Augenblicke des Zerspaltens. Diese Kreisscheiben waren wahrscheinlich schon ehe sie fielen in mehrere Stücke gebrochen, und wurden beim Auffallen in noch kleinere Segmente gespalten. Ich habe oben gesagt, dafs nicht die erste Windung der siebenten Lage von Windungen im Stande gewesen war, das Durchspalten des Glasstabes zu bewirken, sondern dafs erst nach mehreren Windungen (ungefähr nach 6 Windungen) die völlige Zerspaltung des Glasstabes eintrat. Wenn aber auch die sechs ersten Windungen der siebenten Lage kein Durchspalten des Glasstabes bewirken konnten, so hatten sie doch die Oberfläche der Glasröhre gesprengt, ja einige sogar Spalten gebildet, welche mit dem Auge bis ungefähr zum vierten Theile der Dicke des Stabes gut sichtbar waren.

II. *Versuche über den Widerstand des Blei's beim Zerdrücken, und über den Einfluſs eines unbestimmbaren Oxydgehalts auf die Härte desselben; von Hrn. C. Coriolis.*

(*Ann. de chim. et de phys.* T. *XLIV*. *p.* 103.)

Veranlafst durch eine an die Brücken- und Wegebaumeister erlassene Aufforderung, für die Brückenwagen minder kostspielige Wägemittel aufzusuchen, bei denen man nöthigenfalls nur ein Rad zu wägen brauche, habe ich einige Versuche angestellt, um starke Drucke durch den Grad der Zerdrückung eines Stückes Blei zu messen, welches, in einer zweckmäfsig eingerichteten Eisenbüchse befindlich, ein Rad eines Wagens auf kurze Zeit tragen mufs. Einerseits die Schwierigkeit, recht homogene Stücke Blei zu bekommen, und andererseits

der grofse Einflufs, den die Dauer des Drucks auf den Grad der Zerdrückung ausübt, haben mich überzeugt, dafs diefs Verfahren nicht practisch ist. Deshalb beschreibe ich auch hier nicht den Apparat, welchen ich eingerichtet hatte, um das Zerdrücken auf eine bequeme und regelmäfsige Weise hervorzubringen und den Grad desselben genau zu messen; ich will nur einige Resultate mittheilen, welche vielleicht in den Künsten, wo man Blei verarbeitet, einiges Interesse haben.

Die Bleistücke, die ich dem Zerdrücken aussetzte, waren Cylinder von 24 Millimeter Durchmesser und 19 Millimeter Höhe, 100 bis 101 Grm. schwer. Die Scale, die zur Messung der Dicken diente, gab vor dem Zerdrücken 680 Abtheilungen an, so dafs eine jede $\frac{1}{36}$ Millimeter betrug; sie wurden durch eine Messungsweise, welche die Dicken vergröfserte, sichtbar gemacht. Das zum Zerdrücken bestimmte Blei wurde zwischen zwei Eisenplatten gebracht, die eine Art Büchse bildeten, in welcher sich das Blei beim Zerdrücken ausbreiten konnte. Der Deckel dieser Büchse trug einen Stahlknopf, welcher dem Rade als Stützpunkt diente. Durch eine Wagenwinde wurde das Rad gehoben und sehr langsam auf jenen Knopf niedergelassen.

Die Haupteinflüsse zu untersuchen waren: die Beschaffenheit und Temperatur des Blei's, die Dauer des Drucks, die mehr oder weniger langsame Aufsetzung der Last auf den Knopf, und endlich der Zustand der Oberflächen der Eisenplatten, zwischen welchen das Zerdrükken geschah.

Die Schwierigkeit der Versuche bestand darin, diese verschiedenen Einflüsse von einander zu sondern. Diefs ist zwar in aller Strenge nicht möglich; doch gelang es endlich, die auf die Beschaffenheit des Blei's Bezug habenden auszuscheiden.

Um erstlich den Einflufs der Dauer des Drucks auf das Blei zu entfernen, begann ich damit, das Rad nur

eine Minute lang auf der Büchse stehen zu lassen, genau gemessen vom Moment, wo die Winde die Achse nicht mehr unterstützte, bis zum Moment, wo sie anfing dieselbe zu heben.

Um mich hierauf zu versichern, dafs beim Niederlassen des Rades auf die Büchse kein Stofs ausgeübt werde, der auf die Resultate zu sehr eingewirkt hätte, nahm ich ein Bleistück, das eine Minute lang durch eine Last von 1500 Kilogrm. vom Rade zerdrückt worden war. Seine anfängliche Dicke von 680 war dadurch auf 459 herabgebracht worden. Dasselbe Blei legte ich auf zwei Minuten unter das Rad; seine Dicke war nur auf 418 herabgekommen. Ich nahm hierauf ein anderes Bleistück, welches, unter derselben Last, in einer Minute auf 462 reducirt worden war. Ich legte es in die Büchse und setzte es zwei Minuten lang dieser Belastung aus, aber zu acht verschiedenen Malen, jedesmal auf die Dauer einer Viertelminute. Diefs letztere Bleistück hatte also sieben Mal öfterer, als das erstere, die lebendige Kraft der Niederlassung des Wagens erlitten. Seine Dicke war indefs dadurch nur auf 399 herabgebracht worden, was für die sieben Stöfse nur 19 Theile der Scale, oder ungefähr 3 Theile für einen Stofs ausmacht. Ich habe diese Art von Vergleichung mehrmals mit den stärksten Lasten, die ich wägen konnte, wiederholt, und dabei so unbeträchtliche Unterschiede erhalten, dafs ich dadurch zu dem Schlufs gebracht bin, dafs die mehr oder weniger starken Stöfse, welche bei den leicht zu nehmenden Vorsichtsmafsregeln noch vorkommen, keine Unterschiede geben, welche mit denen vergleichbar wären, die, wie man sehen wird, von der Beschaffenheit des Blei's und der beim Giefsen desselben angewandten Schmelzweise herrühren.

Nachdem ich hiedurch den Einflufs der Dauer des Drucks und den des Stofses, der beim Niederlassen des Rades erfolgt, bei Seite geschafft hatte, blieb mir noch

der Einfluſs der Beschaffenheit und der Temperatur des Blei's, so wie der des Zustandes der Oberflächen der Büchse zu untersuchen übrig. Was die beiden letzteren Einflüsse betrifft, so verschwinden sie immer gegen die übrigen. Bei den folgenden Versuchen habe ich das Blei bald auf 20 bis 30° C. erwärmt, bald in Eis gestellt; allein ich habe keinen Unterschied wahrgenommen, der nicht durch den von der Natur des Metalles bedingten versteckt worden wäre. Man wird leicht einsehen, daſs die Temperatur wenig Einfluſs haben könne, wenn man bedenkt, daſs das Zerdrücken allein so viel Wärme entwickelt, daſs man dabei kaum das Blei mit der Hand berühren kann *); diese entwickelte Wärme muſs folglich den Einfluſs der anfänglichen Temperatur vermindern. Durch Anwendung der Büchse, einmal so wie sie frisch aus der Feile hervorgegangen war, und ein ander Mal, nachdem sie durch Stehenlassen sich mit etwas Rost bekleidet hatte, habe ich erkannt, daſs eine gröſsere oder geringere Politur der Oberflächen keinen Einfluſs ausübt, der nicht von der Natur des Blei's verdeckt würde. Ich werde mich daher nur mit diesem letzteren beschäftigen.

Die folgenden Versuche sind demnach mit verschiedenen Arten Blei angestellt, erstlich bei gleicher Belastung, und darauf bei verschiedenen Belastungen.

Der Wagen stand im Niveau und die Last war recht gleichmäſsig auf beide Räder vertheilt, so daſs der Druck eines jeden die Hälfte von dem, auf einer Brückenwage bestimmten Gewicht des Wagens betrug.

Die Dauer des Drucks betrug bei jedem der folgenden Versuche eine Minute.

*) Eine höhere Temperatur hat indeſs einen sehr bedeutenden Einfluſs auf die Dehnbarkeit des Blei's; denn, wenn man es bis nahe zu seinem Schmelzpunkt erhitzt, wird es so spröde, daſs es sich durch einen Schlag in Stücke trennen läſst. *P.*

Käufliches Blei, von einem Klotze genommen und ohne Vorsichtsmaſsregeln gegen die Oxydation ausgegossen.

Belastung 1500 Kilogramme.

Dicke des Cylinders vor dem Zerdrücken: 680, nach demselben: 493, 492, 487, 491, 466, 546, 491, 494, 535, 465, 525, 475, im Mittel also: 503.

Da dieses Blei zu groſse Unterschiede in den Dicken darbot, so muſste ich es verlassen. Ich nahm daher reines Blei, welches folgende Resultate lieferte.

Frischblei aus Münzen, ohne Vorsichtsmaſsregeln gegen die Oxydation geschmolzen.

Belastung 1500 Kilogramme.

Dicke nach dem Zerdrücken: 464, 471, 462, 459, 462, 463. Mittel 463.

Belastung 1824 Kilogramme.

Dicke nach dem Zerdrücken: 335, 335, 337. Mittel 336.

Belastung 1950 Kilogramme.

Dicke nach dem Zerdrücken; 341, 336, 337, 339, 331. Mittel 337.

Belastung 3175 Kilogramme.

Dicke nach dem Zerdrücken: 294, 303, 303, 293, 292, 293, 293, 295. Mittel 296.

Aus diesen Versuchen folgt, daſs, für eine Zunahme der Belastung von 1675 Kilogrm., der Mittelwerth der Dicken von 463 auf 236 herabkömmt, also etwa um 10 Einheiten auf 100 Kilogrm. zwischen Belastungen von 1500 bis 3000 Kilogrm. Da die Variationen bei einer und derselben Wägung hier in der Gränze von 12 Einheiten bleiben, so kann man, zwischen 1500 und 3000 Kilogrm., die Gewichte auf etwa 120 Kilogrm. schätzen, wenn man sich des Blei's bedient, welches ich zu diesen Versuchen anwandte.

Als ich jetzt dasselbe Blei noch einmal umschmolz,

fand ich, dafs dadurch sehr beträchtliche Unterschiede entstanden waren.

Folgendes waren die Resultate, immer für einen Druck von der Dauer einer Minute.

Dasselbe Blei, mehr mit Oxyd gemischt, wie bei den ersten Versuchen, weil es noch einmal umgeschmolzen worden war.

Belastung 1500 Kilogramme.

Die ursprüngliche Dicke von 680 sank herab auf 487, 495, 492, 487, 483, 491, 495. Mittel 490.

Dasselbe Blei unter verschiedenen Belastungen.

Last 1564	Kilogrm., Dicke nach dem Zerdrücken	485
- 1596	- - - - -	477
- 1685	- - - - -	471.

Man sieht, dafs das Blei, welches vor der Umschmelzung durch eine Belastung von 1500 Kilogrm. auf 463 zusammengedrückt wurde, hier nur auf 490 herabkam.

Um die Unterschiede der Härte, die durch das Umschmelzen verursacht wurden, noch mehr zu erweisen, versuchte ich die Oxydbildung durch Zusatz von Talg und Harz zu dem Blei zu verhindern; allein es schien, dafs diese Substanzen, da sie zu rasch verbrennen, weder die Bildung von neuem Oxyd verhindern, noch das schon vorhandene reduciren können. Denn ich fand noch sehr grofse Unterschiede, in dem Maafse, als ich dasselbe Blei umschmolz. Hier die Belege dazu.

Blei aus kohlensaurem Oxyd reducirt, und unter ziemlich häufiger Anwendung von desoxydirenden Mitteln geschmolzen.

Belastung 1950 Kilogramme.

Das Blei hatte immer vor dem Zerdrücken die Dicke von 680; nach demselben war sie: 336, 341, 325, 337, 339, 322. Das Mittel 333.

Als dasselbe Blei ein zweites Mal geschmolzen wurde,

und dadurch etwas mehr Oxyd als im vorhergehenden Versuch enthielt, kam es unter derselben Belastung auf folgende Dicken herab: 347, 349, 347, 352, 355, 363, 355, 344, 342, 341, 359. Mittel 351.

Dasselbe Blei, als es durch ein drittes Umschmelzen noch etwas mehr Oxyd aufgenommen hatte, kam unter derselben Belastung auf: 402, 369, 402, 365, 395, 408, 405, 419, 408, 404, 408. Mittel 398.

Man sieht also, dafs, ungeachtet der desoxydirenden Stoffe, die ich angewandt, das Blei bei jeder neuen Schmelzung an Härte zunahm.

Um zu sehen, ob diese Vermehrung der Härte wirklich von einem Oxydgehalt herrühre, wiederholte ich die Versuche in der Art, dafs ich das Blei schmolz, ohne ihm die geringste Berührung mit der Luft zu lassen. Zu dem Ende versah ich den Tiegel am Boden mit einem Hahn von Kupfer, und hielt die Oberfläche des schmelzenden Blei's beständig mit einer sehr dicken Schicht von Kohlenpulver bedeckt. Ueberdiefs rührte ich das Blei mit einem Holzstab um, damit das Oxyd sich auf die Oberfläche begebe und damit es zugleich noch etwas desoxydirt werde. Das Ausgiefsen geschah durch den Hahn sehr leicht, ohne dafs man die Oberfläche des Metalls zu berühren brauchte.

Ich wollte zugleich sehen, ob die Temperatur des Metalls, im Augenblick der Schmelzung, Einflufs auf die Härte desselben habe. Zu dem Ende schmolz ich, bei jedem Gufs, die eine Hälfte der Stücke bei Rothglühhitze, und die andere Hälfte bei möglichst niedriger Temperatur. Diefs gab folgende Resultate:

Reines Blei aus kohlensaurem Oxyd reducirt; einmal und wohl bedeckt geschmolzen. Dauer des Drucks immer eine Minute.

Belastung 1760 Kilogramme.

Die ursprüngliche Dicke von 680 kam herab auf: 290, 303, 306, 312, 312, 302, 297, 314, 290, 297, 295, 295. Mittel 303.

Dasselbe Blei ein zweites Mal geschmolzen und derselben Last ausgesetzt: 307, 307, 313, 316, 318, 315, 316, 321, 315, 305, 315, 315, 315, 295, 301. Mittel 311.

Dasselbe Blei ein drittes Mal geschmolzen, unter dieselbe Last gebracht: 315, 295, 298, 305, 297, 305, 305, 295. Mittel 301.

Da bei jedem Guſs die erste Hälfte der Proben aus Blei bestand, das bei Rothglühhitze geschmolzen war, so sieht man schon, daſs die Temperatur der Schmelzung keinen merklichen Einfluſs hat. Vergleicht man einen Guſs mit dem andern, so sieht man, daſs hier keine Zunahme der Härte mehr stattfindet, wie im Fall, wenn das Blei nicht beständig gegen den Zutritt der Luft geschützt ist. Man kann demnach die Vermehrung der Härte, welche sich bei wiederholten Umschmelzungen zeigt, wenn das Blei nicht bedeckt worden ist, nur dem wenigen Oxyd zuschreiben, welches sich an der Luft gebildet hat.

Man kann schon aus dem ersten Guſs ersehen, daſs die Härte durch die Bedeckung des Blei's mit Kohlen abgenommen hat. Denn die mittlere Dicke des unter Bedeckung geschmolzenen Blei's ist 303 für eine Last von 1760 Kilogrm., während dasselbe reine Blei, wenn es beim Schmelzen nicht beständig bedeckt gehalten und nicht am Boden des Tiegels abgelassen worden war, unter einer Last von 1950 Kilogrm., nur auf die Dicke von 333 herabkam. Diese letztere Belastung würde aber dem vo-

rigen Blei eine Dicke von 283 gegeben haben; mithin war das unter Bedeckung geschmolzene Blei dehnbarer.

Um zu sehen, ob eine Minute für die Dauer der Belastung zweckmäfsig sey, um sich nicht durch Fehler in der Zeitbestimmung zu grofsen Fehlern in der Gewichtsbestimmung auszusetzen, untersuchte ich jetzt sorgfältiger als zuvor den Einflufs der Dauer des Drucks. Da ich kein Blei mehr besafs, welches unter Bedeckung geschmolzen war, so war ich genöthigt, mich eines Blei's zu bedienen, welches ein zweites Mal geschmolzen und von der Oberfläche abgegossen war.

Reines Blei ein zweites Mal und ohne Bedeckung geschmolzen, etwas Oxyd enthaltend.

Gröfse der Belastung 1500 Kilogrm.

Dauer derselben:		5″	Dicke:	506
-	-	10	-	503
-	-	15	-	502
-	-	20	-	498
-	-	25	-	501
-	-	30	-	501
-	-	35	-	499
-	-	40	-	497
-	-	45	-	491
-	-	50	-	487
-	-	55	-	483
-	-	60	-	485
-	-	65	-	483
-	-	75	-	483.

Man sieht, dafs nach etwa einer Minute der Einflufs der Zeit gegen den ihm entgegengesetzten der Natur des Blei's unmerklich zu werden anfängt.

Hier noch andere analoge Versuche bei einer stärkeren Belastung:

Reines Blei, ein erstes Mal ohne Bedeckung geschmolzen und mit etwas Oxyd gemengt.

Gröfse der Belastung 1950 Kilogrm.

Dauer derselben:	30″	Dicke: 365
- -	45	- 331
- -	60	- 322
- -	75	- 321
- -	90	- 319
- -	120	- 313

Man sieht, dafs bei diesen, wie bei den vorhergehenden Versuchen, nach Verlauf von einer Minute, zehn Secunden die Dicke nicht um zwei Einheiten der Scale abändern.

Der Gang des Zerdrückens bei einer über zwei Minuten verlängerten Dauer der Belastung interessirte mich nur noch in Bezug auf die Wägung von Wagen; allein es war doch interessant, davon eine Idee zu bekommen. Ich machte deshalb die folgenden Versuche mit dem Blei, welches ich noch zu meiner Verfügung hatte.

Reines Blei, ein zweites Mal ohne Bedeckung geschmolzen.

Gröfse der Belastung 1950 Kilogrm.

Dauer derselben:	60″	Dicke: 355
- -	16′	- 299

Reines Blei, unter Bedeckung einmal geschmolzen.

Gröfse der Belastung 1760 Kilogrm.

Dauer derselben:	1 Minute	Dicke: 317
- -	1 Stunde	- 245
- -	24 Stunden	- 223

Man sieht also, dafs das Blei noch nach einer Stunde zu keinem festen Zustand gekommen ist; es fährt noch über diese Zeit hinaus fort sich zusammenzuziehen.

Ich habe diese Versuche, was die Möglichkeit der

Anwendung des Zerdrückens von Blei zu Wägungen betrifft, nicht weiter fortgesetzt.

Wie unvollkommen sie auch sind, so zeigen sie doch, dafs das Blei, während der geringen Zeit, die zu seinem Schmelzen erforderlich ist, selbst wenn man desoxydirende Mittel anwendet, durch eine auf seiner Oberfläche gebildete geringe Menge von Oxyd merklich in seiner Härte abgeändert wird; und dafs man das Blei, wenn seine Dehnbarkeit nicht geschwächt werden soll, unter Bedeckung schmelzen und am Boden des Tiegels, unter steter Verwahrung gegen den Zutritt der Luft, ablassen mufs.

III. *Ueber den Zusammenhang zwischen Brechungsvermögen und Polarisationswinkel an Körpern von einfacher Stralenbrechung;* *von* ***August Seebeck.***

(Auszug aus einer Dissertation: *Observationes de corporum lucem simpliciter refringentium angulis polarisationis. Berol.* 1830.)

Nachdem Malus die Entdeckung gemacht hatte, dafs dem Lichte jene Eigenschaft, die es bei der doppelten Stralenbrechung erlangt, und welche von ihm mit dem Namen *Polarisation des Lichts* bezeichnet worden ist, auch mitgetheilt wird, wenn dasselbe von einer nicht metallischen spiegelnden Fläche zurückgeworfen wird, und dafs es für jeden Körper einen bestimmten Einfallswinkel giebt, bei welchem diese Eigenschaft vollkommener stattfindet, als bei jedem andern, es sey gröfsern oder kleinern Einfallswinkel; suchte er vergebens eine Relation zwischen der Gröfse dieses Winkels (des sogenannten *Polarisationswinkels*) und zwischen den übrigen physischen, namentlich optischen Eigenschaften des spiegeln-

den Körpers aufzufinden. Malus fand zwar (*Théorie de la double Réfraction*, *p.* 221.), daſs der Polarisationswinkel im Allgemeinen gröſser ist für Körper von stärkerem Brechungsvermögen; auch giebt er (ebend. p. 225.) die Relation zwischen dem Polarisationswinkel bei der äuſseren und dem bei der inneren Spiegelung an einem und demselben Körper; aber eine Relation jedes dieser beiden Winkel zu den übrigen Eigenschaften des spiegelnden Körpers zu finden ist ihm nicht gelungen, wie man dieſs aus einem Briefe an Gilbert (S. dessen Annalen, 1811, 1. Stück) und besonders aus seiner Abhandlung vom 11. März 1811 (Vergl. Gilb. Ann. 1811, 7. Stück) sieht, wo er ausdrücklich sagt: »*J'ai déterminé sur beaucoup de substances l'angle de réflexion sous lequel la lumière incidente est le plus complètement polarisée et j'ai reconnu que cet angle ne suit ni l'ordre des puissances réfractives ni celui des forces dispersives. C'est une propriété des corps indépendante des autres modes d'actions qu'ils exercent sur la lumière.*«

Um so überraschender muſste es seyn, daſs Brewster (*Philos. Trans.* 1815) aus seinen Messungen ein äuſserst einfaches Gesetz ableitet, wonach der Polarisationswinkel lediglich eine Function des Brechungsvermögens des spiegelnden Körpers ist. Dieſs Gesetz lautet nämlich: *Der Brechungs-Index ist gleich der Tangente des Polarisationswinkels.* Dasselbe kann auch auf folgende Weise ausgedrückt werden: Im Falle der vollkommensten Polarisation durch Spiegelung der Oberfläche eines durchsichtigen Körpers bildet der gespiegelte Stral einen rechten Winkel mit dem gebrochenen.

Brewster theilt seine Messungen in einer Tabelle mit, welche für folgende 18 Substanzen: Luft, Wasser, Fluſsspath, Obsidian, Vogelleim, Gips, Bergkrystall, opalfarbiges Glas, Topas, Perlmutter, Kalkspath, orangefarbiges Glas, Spinell, Zirkon, Antimonglas, Schwefel, Diamant, Rothbleierz, die nach jenem Gesetz aus dem Bre-

chungsverhältnifs berechneten, und die unmittelbar beobachteten Werthe der Polarisationswinkel nebst den Differenzen beider enthält. Diese Differenzen erstrecken sich von +25′ bis —32′; die Summe der positiven ist 85′, die der negativen 174′, was nicht unbeträchtlich erscheint, wenn man bedenkt, dafs die beobachteten Werthe Mittelwerthe aus einer grofsen Anzahl von Beobachtungen sind. Jedoch sind diese Differenzen wohl nicht blofs den zufälligen Beobachtungsfehlern zuzuschreiben. Denn erstlich enthält die Tabelle sechs oder sieben Körper von doppelter Stralenbrechung. Nun ist es aber nicht nur einleuchtend, dafs das Brewster'sche Gesetz nicht bestimmt ausspricht, wie für solche die Berechnung des Polarisationswinkels zu machen sey, sondern es zeigt sich auch bei genauerer Untersuchung, dafs an diesen Körpern die Polarisationswinkel, je nach der verschiedenen Lage der spiegelnden Fläche und der Spiegelungsebene gegen die optischen Axen der Krystalle, merklich verschieden ausfallen, wie Brewster selbst in einer spätern Abhandlung (*Philos. Trans.* 1819) gezeigt hat. Diese Unterschiede sind so beträchtlich, dafs sich daraus viel gröfsere als die in Brewster's Tabelle vorkommenden Differenzen erklären würden. — Was dagegen die Körper von einfacher Stralenbrechung anlangt, so zeigt nach Brewster's Angabe Eine Klasse derselben, die Gläser nämlich, sehr beträchtliche Abweichungen von dem Gesetze der Tangenten, die er jedoch nur für scheinbare Ausnahmen hält, indem durch eine beim Liegen an der Luft erzeugte chemische Veränderung der Oberfläche das Brechungsvermögen dieser Oberfläche und folglich der Polarisationswinkel geändert werde, während das Brechungsvermögen der übrigen ganzen Masse unverändert bleibe. Es scheint am Einfachsten, diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen, dafs man den Polarisationswinkel an frisch geschliffenen Flächen der Gläser untersucht. Brewster führt jedoch nicht an, dafs er einen solchen Ver-

such gemacht habe. Was übrigens auch die Ursache dieser Anomalie an den Gläsern sey, so wird es denkbar seyn, dafs etwas Aehnliches mehr oder weniger auch für die übrigen untersuchten Oberflächen statt gefunden und jene beträchtlicheren Differenzen in den von Brewster erhaltenen Resultaten veranlafst habe. — Dazu kommt vielleicht noch der Umstand, dafs Brewster nicht bei allen untersuchten Substanzen den Polarisationswinkel an denselben Exemplaren gemessen zu haben scheint, welche zur Bestimmung des Brechungsverhältnisses gedient hatten; eine Bedingung, die wenigstens an den Körpern unerläfslich scheint, für welche die verschiedenen Angaben des Brechungsverhältnisses so beträchtlich unter einander abweichen, wie diefs z. B. für Antimonglas und für Diamant der Fall ist.

Es schien mir daher nicht überflüssig, die Untersuchung über diesen Gegenstand zu wiederholen, wobei ich es für nothwendig hielt, dieselbe zunächst auf Körper von *einfacher Stralenbrechung* zu beschränken, und zwar meine Aufmerksamkeit besonders auf die *Glassorten* zu richten, und, durch möglichst genaue Bestimmung sowohl des Brechungsverhältnisses als des Polarisationswinkels an *denselben* Stücken, das Brewster'sche Gesetz für diese Klasse von Körpern nochmals mit der Erfahrung zu vergleichen.

Was zuerst die Bestimmung des Brechungsverhältnisses betrifft, so geschah dieses durch Messung der durch Prismen bewirkten Ablenkung des Lichts. Das Instrument, welches ich hiezu angewandt habe, kommt in der Hauptsache mit dem von Fraunhofer (Denkschr. der baier. Acad. 1814 und 1815; und Gilb. Ann. 1817, 7. St.) zu gleichem Zwecke gebrauchten überein *). Nur befin-

*) Das Instrument, welches Hr. Prof. Rudberg zu demselben Behufe gebraucht (siehe Poggend. Ann. 1828, No. 9.) unter-

det sich die Scheibe, welche das Prisma trägt über dem Centrum des Limbus, um die aus deren excentrischer Stellung entstehende Parallaxe zu vermeiden. Auch ist eine Regel nebst Fernrohr, wie sie Fraunhofer anwandte, um den Einfallswinkel zu messen, bei dem von mir angewandten Verfahren nicht nothwendig. Ich stellte nämlich das Prisma vor dem Fernrohre des Instruments so auf, dafs ich nicht nur das vom Prisma gebrochene, sondern auch sowohl das direct einfallende, als das von der hinteren (dem Fernrohr zugekehrten) Fläche des Prisma's gespiegelte Licht einer entfernten Lampe beobachten konnte. Der Unterschied, der bei der ersten und zweiten dieser Beobachtungen angezeigten Winkel giebt die Ablenkung des Lichts, und der Unterschied bei der zweiten und dritten angezeigten Winkel giebt das Doppelte des Winkels, welchen die hintere Fläche des Prisma's auf der Axe des Fernrohrs bildet. Aus diesen beiden Gröfsen, verbunden mit dem Neigungswinkel des Prisma's, welcher mittelst desselben Instruments durch Spiegelung gemessen wurde, ergiebt sich das Brechungsverhältnifs. Diefs Verfahren gewährt den Vortheil, nicht blofs beim Minimum der Ablenkung, sondern bei verschiedenen Einfallswinkeln messen zu können.

Auf diese Weise fand ich für die untersuchten Substanzen folgende Werthe des Brechungs-Index, welche für den mittleren Theil des Spectrums einer Oellampe gelten:

Farbloser Flufsspath	1,4341
Grünlich-bläulicher Flufsspath	1,4343
Gemeiner Opal	1,4516
Glas *A.*, farbloses englisches Tafelglas . . .	1,5130
Glas *B.*, farbloses Tafelglas	1,5266
Glas *C.*, englisches Crownglas	1,5321

scheidet sich hauptsächlich dadurch, dafs an demselben die Scheibe, welche das Prisma trägt, an der Bewegung des Fernrohrs und der Alhidade nicht Theil nimmt.

Glas *D.*, englisches Crownglas (wahrscheinlich bleihaltig)	1,5523
Glas *E.*, englisches Flintglas	1,5783
Glas *F.*, englisches Flintglas	1,6206
Pyrop	1,8136
Gelbe Blende	2,3692

Um andererseits die Polarisationswinkel zu messen, dient das in Fig. 1. Taf. I. abgebildete Instrument. — *AAA* ist ein getheilter Kreis von 6 Zoll Durchmesser, der in verticaler Stellung unbeweglich stehen bleibt. Die Alhidade *BC* trägt bei *C* den Nonius, welcher die Winkel bis 1 Minute angiebt. Sie erhält ihre Bewegung durch das an ihrem anderen Ende befindliche, auf dem gezähnten Rande des Kreises laufende Trieb *B*. An die Alhidade ist mit den Schrauben *a*, *a* ein messingener Rahmen *bbb* angeschraubt, dessen obere Fläche senkrecht gegen den Limbus steht und der Collimationslinie der Alhidade entspricht, und in dessen kreisrunden Ausschnitt ein messingener Ring *ccc* von 10 Lin. Durchmesser eingelassen ist, so dafs der Ring in dem Rahmen gedreht werden kann. In diesen Ring wird bei *X* die zu untersuchende Fläche mit Wachs so eingesetzt, dafs sie mit der oberen Fläche des Rings und des Rahmens in einer Ebene liegt, also mit einer durch die Collimationslinie der Alhidade winkelrecht gegen den Limbus gelegten Ebene coincidirt. — An der Stelle, wo 0° angeschrieben ist, trägt der Kreis eine fast 2 Zoll lange, innen geschwärzte Röhre *dd'*, welche ganz verschlossen ist, und nur an ihrer vorderen und hinteren Wand bei *d* und *d'* eine feine Oeffnung hat, durch welche von einer Oellampe *D* ein Lichtpinsel *dd'X*, parallel dem durch 0° und 180° gezogenen Durchmesser, nach der Mitte des Ringes *cc*, also auf die zu untersuchende Fläche *X* fällt. Unter den vorausgesetzten Bedingungen giebt der Nonius unmittelbar den vom

Licht-

Lichtpinsel mit der Fläche gebildeten Winkel an, d. h. das Complement des Einfallswinkels. — Der Lichtpinsel dX wird nun von der Fläche X reflectirt, und dieses reflectirte Licht ist durch die Spiegelung mehr oder weniger vollkommen polarisirt. Wenn man daher durch ein Stück Kalkspath, dessen Hauptschnitt entweder dem Limbus parallel oder rechtwinklig gegen denselben ist, das gespiegelte Bild der Oeffnung d' betrachtet, so wird man zwei Bilder wahrnehmen, von denen das eine viel weniger intensiv ist, als das andere. Will man nun den Einfallswinkel finden, bei welchem die Polarisation des gespiegelten Lichtpinsels am vollkommensten ist, d. h. wo jenes schwächere Bild sein Minimum der Lichtstärke erreicht, so mufs das mit dem Kalkspath bewaffnete Auge des Beobachters dem gespiegelten Strale folgen, während die Alhidade hin und her geführt wird. Damit diefs mit Bequemlichkeit geschehen könne, ist an dem Instrument folgende Einrichtung getroffen. An der hinteren Seite des Kreises ist eine zweite Alhidade EG angesetzt. Diese trägt 1) einen gezähnten Bogen ee, dessen Zähne in die Zähne des Triebs B eingreifen, und 2) an diesem Bogen eine runde Kapsel Fff, deren eine Seite ff ganz offen ist, die andere aber bei F eine Oeffnung von $\frac{1}{10}$ Zoll Durchmesser hat. Jeder Zahn, sowohl des Bogens ee als des Kreises AAA, beträgt 1 Grad. Indem nun das Trieb B von der einen Seite in die Zähne des feststehenden Kreises AAA, von der anderen in die des beweglichen Bogens ee eingreift, bewegt es, wenn es gedreht wird, 1) sich selbst in Beziehung auf den Kreis AAA, zugleich aber 2) den Bogen ee in Beziehung auf sich um eben so viele Grade. Wie man demnach auch das Trieb B führen mag, so werden die Winkel CXd' und BXF um gleich viel wachsen oder abnehmen, und wenn daher der Alhidade EG für *einen* Stand der Alhidade BC eine solche Stellung gegeben hat, dafs $\angle BXF = \angle CXd'$, so werden diese beiden Winkel für *jeden* Stand einan-

der gleich bleiben. In diesem Falle aber wird der einfallende Stral $d'X$ nach der Oeffnung F reflectirt. Durch diese Einrichtung wird also hervorgebracht, daſs der gespiegelte Stral stets durch die Oeffnung F geht, wie man auch die Alhidade BC führen mag, und der Beobachter hat, um dem gespiegelten Strahl stets mit dem Auge zu folgen, dasselbe nur immer über der Oeffnung F zu halten. — Die Kapsel Fff enthält den Kalkspath, welcher, damit die beiden Bilder stärker aus einander treten, schwach prismatisch geschliffen ist. Der gemeinschaftliche Hauptschnitt beider Flächen dieses Prisma's ist ein für allemal rechtwinklig gegen den Limbus gestellt, so daſs das ordinäre Bild das verschwindende ist.

Der Gebrauch des Instrumentes ist demnach dieser: Indem ich durch die Oeffnung F nach der bei X eingesetzten spiegelnden Fläche sehe, führe ich die Alhidade hin und her, bis das durch die ordinäre Brechung gesehene Spiegelbild der Oeffnung d' entweder ganz verschwindet, oder das Minimum seiner Intensität erreicht. Lese ich nun den vom Nonius C angezeigten Winkel ab, so habe ich das Complement des gesuchten Polarisationswinkels.

Ich habe das Instrument in Beziehung auf die richtige Stellung seiner Theile sorgfältig geprüft, und den Einfluſs der darin noch stattfindenden höchst unbeträchtlichen Fehler berücksichtigt, wie ich in der genannten Abhandlung für dieses, so wie auch für das oben erwähnte, zur Bestimmung des Brechungsverhältnisses angewandte Instrument umständlicher gezeigt habe. — Die Fehler, welche entstehen, wenn die zu untersuchende spiegelnde Fläche nicht ganz genau der oberen Fläche des Rahmens parallel eingesetzt ist, werden corrigirt, wenn man nach einer oder mehreren Messungen den Ring ccc sammt der spiegelnden Fläche in dem Rahmen bbb um 180° dreht, nun eben so viele Messungen macht, und aus beiden das Mittel nimmt, weil in beiden Fällen jene Fehler im entgegengesetzten Sinne ausfallen.

Da das Schwächerwerden und Verschwinden des zu beobachtenden Spiegelbildes sehr allmälig erfolgt, so kann nicht ohne einige Unsicherheit *) geschätzt werden, bei welchem Stande der Alidade jenes Bild sein Minimum der Lichtstärke erreiche, und es ist, um einen zuverlässigeren Werth des Polarisationswinkels zu erhalten, nothwendig, das Mittel aus einer nicht zu unbeträchtlichen Anzahl Messungen zu nehmen. Ich habe auf jeder der untersuchten Flächen eine Reihe von 20 oder mehr Messungen angestellt. Die gröfste Differenz zwischen den einzelnen gemessenen Werthen und den Mittelwerthen beträgt in den meisten Fällen nicht viel über 20′ und nur in sehr wenigen über 30′. Die Mittelwerthe aus 20, auch schon aus 10 Messungen für eine und dieselbe Fläche weichen nur um wenige Minuten von einander ab.

Die Flächen, auf welchen ich zuerst die Polarisationswinkel gemessen habe, waren dieselben, welche vorher als Flächen der Prismen zur Bestimmung des Brechungsverhältnisses gedient hatten; die meisten derselben waren sechs bis acht Monate zuvor vom Mechanicus geschliffen worden. — Ich werde den auf jeder einzelnen Fläche erhaltenen Mittelwerth zugleich mit dem aus dem oben angeführten Brechungsverhältnifs nach dem Brewster'schen Gesetz berechneten Werth des Polarisationswinkels und den Differenzen zwischen diesem und den beobachteten Werthen anführen.

1) *Farbloser Flufsspath.*

			Diff. des berechn. u. beob. Werthes.	
Berechn. Polarisationswinkel	55°	7′		
Beob. Pol. < auf d. einen Fläche	55°	9	+0°	2′
- - - - andern -	55	6	−0	1

*) Diese Unsicherheit findet besonders dann statt, wenn die Polarisation weniger vollkommen ist, was im Allgemeinen bei den stärker brechenden Substanzen, z. B. in hohem Grade bei der Blende, der Fall ist.

2) *Bläulicher Flusspath.*

			Diff. des berechn. u. beob. Werthes.	
Berechn. Polarisationswinkel	55°	7′		
Beob. Pol. < auf d. einen Fläche	55	14	+0°	7′
- - - - andern -	55	9	+0	2

3) *Gemeiner Opal.*

Berechn. Polarisationswinkel	55	26		
Beob. Pol. < auf d. einen Fläche	55	39	+0	13
- - - - andern -	55	41	+0	15

4) *Glas A.*

Berechn. Polarisationswinkel	56	32		
Beob. Pol. < auf d. einen Fläche	56	32	0	0
- - - - andern -	56	46	+0	14

5) *Glas B.*

Berechn. Polarisationswinkel	56	46		
Beob. Pol. < auf d. einen Fläche	56	37	—0	9
- - - - andern -	56	36	—0	10

6) *Glas C.*

Berechn. Polarisationswinkel	56	52		
Beob. Pol. < auf der 1. Fläche	57	6	+0	14
- - - - 2. -	57	3	+0	11
- t - - 3. -	57	14	+0	22

7) *Glas D.*

Berechn. Polarisationswinkel	57	13		
Beob. Pol. < auf d. einen Fläche	57	19	+0	6
- - - - andern -	57	20	+0	7

8) *Glas E.*

Berechn. Polarisationswinkel	57	38		
Beob. Pol. < auf d. einen Fläche	57	15	—0	23
- - - - andern -	57	0	—0	38

9) *Glas F.*

Berechn. Polarisationswinkel	58	19		
Beob. Pol. < auf der 1. Fläche	58	12	—0	7
- - - - 2. -	58	17	—0	2
- - - - 3. -	58	8	—0	11

10) *Pyrop.*

			Diff. des berechn. u. beob. Werthes.
Berechn. Polarisationswinkel	61°	8′	
Beob. Pol. < auf d. einen Fläche	60	28	—0° 40′
- - - - - andern -	60	42	—0 26

11) *Gelbe Blende.*

Berechn. Polarisationswinkel	67	7	
Beob. Pol. < auf d. natürl. Bruchfl.	66	46	—0 21
Beob. Pol. < auf d. geschliff. Fl.	66	35	—0 32

In den meisten dieser Fälle sind die Differenzen zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen zu grofs, als dafs sie blofs den zufälligen Fehlern der Beobachtung zugeschrieben werden könnten. Dafs aber der Grund dieser gröfseren Differenzen darin liege, dafs das Brewster'sche Gesetz nicht genau gelte, sondern vielleicht noch eine Modification erleiden müsse, war schon deshalb nicht wahrscheinlich, weil auch die Differenzen zwischen den auf verschiedenen Flächen eines und desselben Körpers erhaltenen Polarisationswinkeln in einigen Fällen gröfser sind, als sie nach den blofs zufälligen Beobachtungsfehlern erwartet werden dürfen. Vielmehr wiefs dieser Umstand darauf hin, dafs vielleicht die Oberflächen die vollkommene Reinheit und Gleichartigkeit mit der ganzen Masse des Körpers nicht hatten, welche hier, wo es auf eine blofse Wirkung der Oberflächen ankommt, erforderlich ist, und welche bei dem vorhergegangenen Gebrauche oder durch die Behandlung beim Schleifen und Poliren auf mehr als eine Art gelitten haben konnte.

Zwar hatte ich keine Messung angestellt, ohne vorher die zu untersuchende Fläche sehr sorgfältig zu reinigen. Um mich jedoch zu überzeugen, ob diefs hinreichend sey, beschlofs ich, nachdem die vorstehenden Messungen beendigt waren, den Polarisationswinkel an einer Fläche zu untersuchen, von deren vollkommener Reinheit ich überzeugt seyn konnte. Ich wählte dazu

das Glas *E.*, welches unter den Gläsern die stärksten Differenzen (—23′ und —38′) gegeben hatte. Nachdem ich an demselben eine dritte Fläche selbst geschliffen und polirt hatte, brachte ich diese in das Instrument und maſs den Polarisationswinkel; ich erhielt als Mittelwerth aus 20 Messungen 57° 40′,6; der berechnete Werth ist 57° 38′,5, also die Differenz =+0° 2′,1. Ich untersuchte nun den Polarisationswinkel an der Fläche eben jenes Prisma's, welche früher eine Differenz von —0° 38′ gegeben hatte, nachdem ich dieselbe anhaltend nochmals polirt hatte, und fand nun den Polarisationswinkel 57° 41′,4, also die Differenz =+0° 2′,9.

Da diese geringen Differenzen ganz innerhalb der Grenzen der zufälligen Beobachtungsfehler liegen, so untersuchte ich nun an allen jenen Körpern, an denen ich früher gemessen hatte, die Polarisationswinkel von Neuem, und zwar an der Blende auf dem so eben entblöſsten Bruch, an allen übrigen Substanzen auf von mir selbst frisch geschliffenen Flächen. — Ich habe alle diese Flächen auf einer Glastafel mit Schmirgel und Wasser geschliffen, auf Seiden- oder Baumwollenzeug mit Colcothar und Wasser polirt, und hierauf mit Wasser abgewaschen. — Die Polarisationswinkel, welche sich jetzt ergaben, stimmen so vollkommen mit den nach dem Brewster'schen Gesetz berechneten überein, daſs die kleinen noch übrigbleibenden Differenzen lediglich den zufälligen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden können. Die Resultate dieser Messungen sind in der folgenden Tabelle enthalten. Der für das Glas *E.* angegebene Polarisationswinkel ist das Mittel aus jenen beiden so eben angeführten Messungen; der für Pyrop angegebene ein Mittelwerth aus 20 Messungen auf der einen, und 20 auf der andern frischgeschliffenen Fläche, von denen die einen 61° 3′,3, die andern 61° 4′,8 gaben; an der Blende wurden an den beiden durch den Bruch getrennten Stücken die frischen Flächen untersucht, und

gaben, jede im Mittel aus 20 Messungen, die eine 67° 8',2, die andere 67° 8',1. Die übrigen in der Tabelle enthaltenen Werthe sind jeder ein Mittelwerth aus 20 auf Einer frischgeschliffenen Fläche gemachten Messungen.

Namen der Substanzen.	Berechnete Polarisations-winkel.	beobachtete Polarisations-winkel.	Differenz.
farbloser Flufsspath	55° 6',7	55° 6',7	0° 0',0
Bläulicher Flufsspath	55 7,0	55 3,8	—0 3,2
Gemeiner Opal . .	55 26,3	55 29,3	+0 3,0
Glas *A.*	56 32,2	56 36,0	+0 3,8
Glas *B.*	56 46,4	56 45,5	—0 0,9
Glas *C.*	56 52,0	56 50,2	—0 1,8
Glas *D.*	57 12,6	57 12,6	0 0,0
Glas *E.*	57 38,5	57 41,0	+0 2,5
Glas *F.*	58 19,4	58 16,6	—0 2,8
Pyrop	61 7,7	61 4,0	—0 3,7
Gelbe Blende . .	67 7,0	67 8,2	+0 1,2

Summe der positiven Differenzen 10',5
- - negativen - 12,4

Die grofse Uebereinstimmung der in dieser Tabelle enthaltenen berechneten und unmittelbar beobachteten Polarisationswinkel bestätigt also für *Körper von einfacher Stralenbrechung* vollkommen das Brewster'sche Gesetz, *dafs die Tangente des Polarisationswinkels dem Brechungs-Index gleich ist,* und zeigt, dafs es bei Erhärtung dieses Gesetzes durch die Erfahrung nur auf die vollkommene Gleichartigkeit der Oberfläche mit der Masse des ganzen Körpers ankommt. — Was insbesondere die oben angeführte Aeufserung von Malus anlangt, dafs der Polarisationswinkel von dem Brechungsvermögen unabhängig sey, so ist nicht zu zweifeln, dafs diese auf Beobachtungen an solchen Flächen gegründet ist, welche jene vollkommene Reinheit nicht besafsen.

Was die Ursache jener Veränderung der Oberflächen sey, läfst sich aus den von mir gemachten Erfah-

rungen nicht mit völliger Bestimmtheit schliefsen. Eine chemische Veränderung durch blofses Liegen an der Luft ist, besonders bei den Gläsern, allerdings wohl denkbar, doch halte ich sie nicht für die Hauptursache der beobachteten Anomalien. Auf der von mir polirten Fläche des Glases *C.*, welche die Differenz —0° 1',8 gegeben hatte, fand ich den Polarisationswinkel im Mittel aus 20 Messungen nach sechs Wochen 56° 54',6, nach vierzehn Wochen 56° 51',8, nach sechs Monaten 56° 54',0, also die Differenzen +0° 2',6, —0° 0',2 und +0° 2',0, was ganz innerhalb der Grenzen der zufälligen Beobachtungsfehler liegt, so dafs die Oberfläche in dieser Zeit keine Veränderung erlitten zu haben scheint. — Als ich dagegen die von mir geschliffene Fläche des Glases *E.*, welche den Polarisationswinkel mit der Rechnung nahe übereinstimmend gegeben hatte, hierauf vom Mechanicus schleifen und poliren liefs, und nun so, wie ich sie von diesem erhielt, untersuchte, fand ich den Polarisationswinkel 58° 7',0, was die Differenz +0° 28',5 giebt. An demselben Prisma hatten die beiden ersten Reihen von Messungen die Differenzen —0° 23' und —0° 38' gegeben. Hiernach ist nicht zu zweifeln, dafs die Veränderungen der Oberflächen, welche diese Differenzen, so wie überhaupt die Differenzen der S. 35. bis 37. angeführten Messungen herbeiführte, hauptsächlich von der Behandlung herrührten, welche die Prismen unter den Händen des Mechanicus erfahren hatten. Da in dem so eben angeführten Falle an dem Glase *E.* die Differenz beträchtlich positiv, in den beiden ersten Fällen dagegen beträchtlich negativ war, so scheint die Ursache dieser Veränderungen eine sehr zufällige zu seyn, und ich halte daher eine blofs mechanische Verunreinigung, welche vielleicht beim Abputzen der Fläche nach dem Schleifen und Poliren entstanden seyn konnte, für die wahrscheinlichste Ursache der veränderten Oberflächen nicht nur in diesem Falle, sondern in allen denen, welche jene schein-

baren Abweichungen von dem Brewster'schen Gesetze gaben.

IV. *Ueber die Zusammensetzung der Camphersäure und des Camphers; von J. Liebig.*

Die Eigenschaften der Camphersäure im Allgemeinen setzen sie in eine Classe von Körpern, welche, da sie nichts ausgezeichnetes oder in die Augen fallendes darbieten, das wissenschaftliche Interesse nur wenig in Anspruch nehmen; nichts desto weniger gehört sie unter die merkwürdigsten Producte, und ihre Zusammensetzung dürfte sie noch unter einem besonderen Gesichtspunkte der Aufmerksamkeit werth machen.

Die wichtigste Untersuchung über die Camphersäure ist von R. Brandes in Schweigger's Journal, S. 38. 269., bekannt gemacht worden; er hat ihre Darstellung, so wie die Salze, welche sie bildet, mit grofser Genauigkeit und Gründlichkeit beschrieben.

Vor Brandes hat Bouillon Lagrange (*Ann. de chim. T. XXIII. et XXVII.*) sich mit der Darstellung der camphersauren Salze beschäftigt. Wenn man die Angaben dieser Chemiker mit einander vergleicht, so findet man darin eine grofse Verschiedenheit, so z. B. sind camphersaures Kali, Natron, Baryt, nach Bouillon, schwerlösliche Salze, die 200 bis 300 Theile Wasser zu ihrer Auflösung bedürfen, während die nämlichen Salze, nach Brandes, leichtlöslich sind und an der Luft zerfliefsen. Brandes hat diese Widersprüche wohl bemerkt, sie sind aber nicht, wie er glaubt, einem Irrthum in den Beobachtungen Bouillon's zuzuschreiben, sondern die Ursache liegt darin, dafs beide Chemiker mit wesentlich verschiedenen Camphersäuren gearbeitet haben.

Behandelt man Campher mit starker Salpetersäure

(1,425), so zerfliefst er bekanntlich auf der Säure zu einem gelblich gefärbten Liquidum. Bei fortgesetzter Diges ion verschwindet dieses nach und nach völlig, und es setzen sich aus der sauren Flüssigkeit, beim Erkalten, eine grofse Menge Krystalle ab, welche weifs und undurchsichtig sind, und beim Kochen mit Wasser den Dämpfen desselben einen Camphergeruch mittheilen. Diese Krystalle sind Bouillon's Camphersäure, sie geben mit den Basen lauter unlösliche oder schwerlösliche Salze.

Diese Krystalle sind eine chemische Verbindung von Campher mit Camphersäure, welche man direct darstellen kann, wenn man in Camphersäure, welche man bei ganz gelinder Wärme geschmolzen hat, Campher auflöst.

Wird über diese campherhaltige Säure nochmals starke Salpetersäure abgezogen, so erhält man daraus durchsichtigere Krystalle von Camphersäure, welche ganz die nämlichen Salze giebt, die Brandes beschrieben hat. Ich hatte diese Säure als rein betrachtet, obgleich sie beim Erhitzen mit Wasser noch einen Camphergeruch verbreitete, der, wie es mir schien, dieser Säure angehörte.

Ich habe diese Säure der Analyse unterworfen, und zur Bestimmung ihres Mischungsgewichtes das camphersaure Bleioxyd angewendet; es wurde dargestellt, indem eine siedendheifse Auflösung von Camphersäure mit einer Auflösung von Bleizucker vermischt, und der blendendweifse Niederschlag mit heifsem Wasser ausgewaschen wurde.

Die Säure enthielt kein Krystallwasser.

0,785 camphersaures Blei lieferte 0,527 schwefelsaures
1,129 - - - 0,772 -

Nach diesen Analysen ist das Aequivalent der Säure 140,34.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs wurden camphersaures Bleioxyd und krystallisirte Camphersäure, welche unter der Luftpumpe getrocknet worden war, auf die gewöhnliche Art mit Kupferoxyd verbrannt.

0,261 Grm. Bleisalz gaben bei 27",8'''	u. 24° C.	166 CC. Gas
0,202 - - - - 27,10	- 23	120 - -
0,100 - Camphersäure - 27,11	- 22	122 - -
0,100 - - gaben - 27,11	- 21	124 - -
0,849 Bleisalz lieferten ferner		0,260 Wasser.

Nach dem Mittel dieser vier Analysen enthalten 100 Theile dieser Säure:

61,4098 Kohlenstoff
ferner 6,8070 Wasserstoff
31,7832 Sauerstoff.

Wenn man nun versucht, diese Verhältnisse auf das gefundene Mischungsgewicht zu berechnen, so erhält man folgende Zahlen:

	In Atomen.		Berechnet.
Kohlenstoff	8,61828	12 Atome	9,1724
Wasserstoff	0,95429	15 -	0,9360
Sauerstoff	4,46143	4 -	4,0000
	14,03200		14,1084.

Die Unterschiede des Kohlen- und Sauerstoffs in dem gefundenen Resultat und dem der Berechnung, sind, wie man sieht, so grofs, dafs man diese Analysen kaum als annähernd betrachten kann.

Aus diesem Grunde wurde eine andere Portion Camphersäure auf's Neue und zwar so lange mit Salpetersäure erhitzt, bis sie, mit Wasser gekocht, den Dämpfen desselben keinen Campbergeruch mehr mittheilte.

Das mit dieser Säure dargestellte Bleisalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt, und von 1,105 Bleisalz 0,760 schwefelsaures Bleioxyd erhalten, diefs giebt für das Mischungsgewicht der Säure die Zahl 135,67.

Ferner lieferten 0,220 Grm. Bleisalz bei 14° C. und 331''' B. 121 CC. Gas und 0,290 desselben Salzes 0,090 Wasser.

Wenn man das Verhältnifs der Bestandtheile der Camphersäure, so wie es sich aus dieser Analyse ergiebt,

auf das gefundene Mischungsgewicht berechnet, so erhält man folgende Zusammensetzung:

					Berechnet.	Gefunden.
10	At.	Kohlenstoff	76,4370	in 100 Th.	56,29	56,167
15	-	Wasserstoff	9,3597	- - -	6,89	6,981
5	-	Sauerstoff	50,0000	- - -	36,82	36,852
			135,7967.			

Das Verhältnifs der Bestandtheile in dieser Säure giebt zu einer Betrachtung Veranlassung, welche ich oben schon angedeutet habe.

Viele Chemiker, worunter ich mich ebenfalls gezählt habe, legen nämlich ihren Berechnungen die Annahme zum Grunde, dafs 2 Volumen Wasserstoff aequivalent sind einem Atom dieses Körpers, während andere das Volumen desselben gleich setzen einem Atom.

Da sich bei diesen Ansichten ein positiver Beweis nicht führen läfst, sondern nur ein höherer Grad von Wahrscheinlichkeit für die Annahme der einen oder andern Ansicht entscheiden dürfte, so läfst die Zusammensetzung der Camphersäure für die Richtigkeit der einen keinen Zweifel übrig.

In dieser Säure sind 15 At. Wasserstoff enthalten, wenn man 1 Vol., und 7 $\frac{1}{2}$ wenn man 2 Vol. dieses Körpers 1 At. gleich setzt. Man kann hier mit Bestimmtheit sagen, dafs 7 $\frac{1}{2}$ At. Wasserstoff nur von einer fehlerhaften Analyse herrühren können, was nicht der Fall ist, denn ich habe, um einem solchen Einwurfe nicht ausgesetzt zu seyn, mehr Sorgfalt auf die Analyse gewendet, als sie sonst vielleicht werth gewesen wäre; auf der andern Seite sieht man hingegen, dafs 15 Atome Wasserstoff, in Beziehung auf die Verhältnisse der übrigen Bestandtheile, richtiger seyn müssen, als jede andere Zahl.

Bei der Behandlung des Camphers mit Salpetersäure bemerkt man kein Aufbrausen, wie bei andern ähnlichen Zersetzungen, es entwickelt sich keine Kohlensäure, und

die Idee liegt damit sehr nahe, dafs Campher und Camphersäure blofs durch das Verhältnifs, in welchem sie Sauerstoff enthalten, von einander verschieden seyn könnten. Die von Saussure bekannt gemachte Analyse des Camphers, nach welcher er als eine Verbindung von $C^7 H^{12} O$ betrachtet werden kann, unterstützt aber diese Meinung nicht, denn sie läfst sich mit der Zusammensetzung der Camphersäure nicht vereinigen, ich habe mich dadurch veranlafst gesehen, die Analyse des Camphers zu wiederholen. Hinsichtlich dieser Analyse bemerke ich übrigens, dafs ich mir die innere Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit, bei der Unmöglichkeit eine Controle anzuwenden, nicht verschafft habe, was ich nicht verhehlen will, denn die Verbrennung eines so kohlereichen und dabei so flüchtigen Körpers bietet Schwierigkeiten dar, welche ein Anderer vielleicht glücklicher überwindet; ich habe nämlich eine ganze Anzahl Analysen vom Campher gemacht, und bei den meisten, während der Verbrennung, etwas weifsen Dampf bemerkt, welcher dem Gase beigemischt war, selbst bei Anwendung von 18 Zoll langen Röhren. Die folgenden zwei Analysen habe ich deshalb als die richtigsten angenommen, weil bei denselben die Production des weifsen Dampfes kaum bemerklich gewesen ist.

0,100	Grm. Campher	gaben	bei	23°	u. 27″ 9‴ B.	162	CC. Gas
0,100	-	-	-	- 21	- 27 9 B.	164	- -

0,255	Campher	lieferten 0,230	Wasser
0,225	-	- 0,191	-

Der Campher enthält in 100 Theilen, im Mittel der zwei Analysen:

Kohlenstoff	81,763
Wasserstoff	9,702
Sauerstoff	8,535.

Nach dieser Analyse läfst sich der Campher betrachten als zusammengesetzt aus:

1 Atom Sauerstoff
18 Atomen Wasserstoff
12 Atomen Kohlenstoff

oder aus $6(2C+3H)+O$.

Wenn man nun die Zusammensetzung der Camphersäure durch die Formel $5(2C+3H)+5O$ ausdrückt, so entsteht sie aus Campher, indem dieser Atom für Atom 5 Atome Sauerstoff aufnimmt, aber aus 5 Atomen Campher entstehen in diesem Fall 6 Atome Camphersäure. Der Campher verhält sich demnach wie ein einfacher Körper, und dieses merkwürdige Verhalten findet sich bei keinem andern organiscken Körper, wenn man die Bildung des gefärbten Indigs aus dem ungefärbten hier ausnimmt; eine gewisse Lagerung der Theilchen scheint hier die Ursache zu seyn, dafs die Verwandtschaft der einzelnen Elemente zum Sauerstoff untergeordnet ist der Verwandtschaft der Verbindung.

Bei diesem Verhalten ist es schwer sich eine Vorstellung zu machen, wie aus 5 At. Campher 6 At. Camphersäure entstehen können; der Grund liegt zum Theil darin, dafs uns das wahre Atomgewicht des Camphers nicht bekannt ist, und weil unsere Vorstellungen zum Theil abhängig von Gewöhnungen sind.

Wir wissen z. B., dafs zwei Volumen Chlor aequivalent sind 1 Volumen Sauerstoff, eben so gut läfst es sich denken, dafs in Salzen, welche durch manche organische Säuren gebildet werden, mehrere Atome einer zusammengesetzten sauren Verbindung nöthig seyn können, um diejenige Quantität Basis zu sättigen, welche man ein Mischungsgewicht nennt.

So läfst es sich denken, dafs in den camphersauren Salzen 5 Atome einer Verbindung, welche aus OC^2H^3 zusammengesetzt ist, aequivalent sind einem Atom Schwefelsäure, dafs in den benzoësauren und gallussauren Salzen, in den ersteren 3 Atome einer Verbindung, die aus C^5H^4O, und in den gallussauren 3 Atome einer andern,

die aus $C^2 H^2 O$ besteht, nöthig sind, um ein Mischungsgewicht Basis zu neutralisiren.

Die basisch gallus- und benzoësauren Salze wären demnach Verbindungen von 1 Atom Basis mit 1 Atom dieser einfachen Zusammensetzungen.

Diese Meinung wird aber durch das basisch essigsaure und basisch bernsteinsaure Bleioxyd etc. nicht unterstützt; wäre diefs im Gegentheil der Fall, so würde diese Meinung mehr seyn als eine Idee, welche aufgestellt ist, um eine anscheinende Anomalie zu versinnlichen.

V. *Chemische Untersuchung der Espenrinde. Merkwürdiger Salicingehalt mehrerer Pappelarten. Das Populin, ein neuer Pflanzenstoff. Von Hrn. H. Braconnot.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 96.)

Der Aufenthalt in einem Dorfe, wo viele Fieber verschiedener Gattung herrschten, und die Mehrzahl der Einwohner zu arm war, um sich fremde Hülfe zu verschaffen, bewog mich nachzusuchen, ob es nicht möglich sey, das Chinin durch eine einheimische, überall zu habende Pflanze zu ersetzen. Ich erinnerte mich, dafs in den vereinigten Staaten die Rinde von *Populus tremuloides* mit vielem Erfolg gegen das Fieber gebraucht wird; diese Pappelart hat aber die gröfste Aehnlichkeit mit unserer *Populus tremula*, der gemeinen Espe, welche man in allen Wäldern Frankreichs antrifft. Ich fand in deren Rinde eine Bitterkeit, die fast eben so stark ist, wie die des Chinin, und daher ohne Zweifel dasselbe ersetzen kann. Dem zufolge gab man auf meinen Rath mehreren

Kranken einen Absud von Espenrinde, und das Fieber verschwand bald. Ich kann nicht umhin, hier noch eine andere, nicht weniger merkwürdige Thatsache anzuführen, welche, wie ich hoffe, von den Practikern mit Dank aufgenommen werden wird. Ich hatte kohlenstickstoffsaures Kali, nach Hrn. Liebig's Vorschrift bereitet, vorräthig. Da es bekanntlich sehr bitter ist, so kam ich auf den Gedanken, dasselbe in kleinen Dosen, in Wasser gelöst, drei von Wechselfiebern befallenen Personen zu geben, und zu meinem grofsen Erstaunen wurden sie eben so schnell geheilt, als es nur hätte durch schwefelsaures Chinin geschehen können. Ich beabsichtigte diese Versuche fortzusetzen, und hatte bereits die Analyse der Espenrinde angefangen, als ich Hrn. Leroux's Entdekkung des Salicins *) kennen lernte.

Ich hatte bemerkt, dafs sich das wäfsrige Extract der Espenrinde gegen die Reagenzien fast wie das der Chinarinde verhält. In der That löst sich dasselbe gänzlich, wenn man es mit ein wenig Wasser anrührt; setzt man aber eine gröfsere Menge Wasser hinzu, so trübt sich das Gemenge und es sondert sich eine harzige sehr bittere Substanz ab, welche durch eine grofse Menge Wasser, durch ein wenig Alkohol oder auch durch einen neuen Zusatz von Extract wieder aufgelöst werden kann.

Das Extract der Espenrinde, in Wasser gelöst, wird durch thierischen Leim, so wie durch Galläpfel-Aufgufs, gefällt. Schwefelsaures Eisen bringt eine dunkelgrüne Färbung und bald hernach einen Niederschlag von gleicher Farbe hervor.

Schon aus dem Verhalten gegen diese drei Reagenzien konnte man schliefsen, dafs die Espenrinde fiebervertreibende Kraft besitze; denn, je mehr die Chinarinde und andere Pflanzenstoffe diese Eigenschaften in sich verei-

*) Dies. Ann. Bd. 95. S. 300.

einigen, desto hervortretender sind, nach Hrn. Vauquelin, ihre antifebrilischen Wirkungen.

Wirkung des Alkohols auf das Extract der Espenrinde.

Wenn man Alkohol auf dieses Extract wirken läſst, löst er mehr als drei Viertel derselben, und es bleibt eine wie Gummi aussehende Substanz zurück, welche bei Auflösung in Wasser eine geringe Menge eines weiſsen Pulvers absetzt, das alle Kennzeichen des weinsaurem Kalks besitzt. Dasselbe Salz ist, neben weinsauren Kali, auch noch in der Lösung enthalten. Beide werden durch einen geringen Ueberschuſs von Kieselfluorwasserstoffsäure ausgeschieden, wodurch sich ein Niederschlag bildet, welcher eine geringe Menge eines Stoffs mit niederreiſst, der, bis auf die Farbe, dem mit dem Namen *Chinaroth* bezeichneten ähnlich ist.

Der in Alkohol gelöste Theil des Espenextracts eingedampft und dann mit Wasser angerührt, giebt eine trübe Flüssigkeit, welche sich durch eine gröſsere Menge Wasser oder durch Erwärmung aufhellt, und beim Erkalten sich von Neuem trübt. Es scheint hieraus hervorzugehen, daſs das Wasser die Wirkung eines löslichen Stoffs auf einen andern, der es nur vermittelst des ersteren wird, zu schwächen sucht. Sättigt man die nämliche Flüssigkeit mit Chlornatrium oder schwefelsaurem Natron, so sondert sich in ziemlicher Menge eine harzige Substanz ab, welche, wie die der Chinarinden, bitter ist, sich wenig in kaltem Wasser löst, dagegen in Essigsäure löslich ist, und besonders im Alkohol, aus dem sie durch Wasser gefällt wird. Sie löst sich auch in siedendem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten gröſstentheils wieder ab. Diese Löslichkeit wird durch Alkalien, selbst die schwächsten, bedeutend erhöht, dagegen durch Säuren im Allgemeinen vermindert; dieſs würde glauben lassen, daſs sie kein Alkaloid enthalte. Da sie mir indeſs die gröſste Aehnlichkeit mit der früher *Chinaharz* genann-

ten Substanz zu besitzen schien, so war es wahrscheinlich, dafs sie wenigstens einen der Bestandtheile dieses Stoffes enthielt. Um mich hievon zu überzeugen, kochte ich den noch vorhandenen Rest des alkoholischen Extracts der Espenrinde, nachdem er in Wasser eingerührt war, mit einem Ueberschufs von gebrannter Magnesia.

Der Magnesia-Niederschlag, gesammelt und mit Wasser gewaschen, war nicht mehr bitter. Er wurde mit verdünnter Essigsäure behandelt, welche, indem sie einen Theil der Magnesia sättigte, eine geringe Quantität eines gerbenden Stoffes abschied, von dem wir sogleich sprechen werden. Der gröfste Theil des Magnesia-Niederschlages widerstand der verdünnten Essigsäure; als er aber mit derselben Säure im concentrirten Zustande warm behandelt wurde, entstand eine braune syrupsartige Lösung, aus welcher Wasser eine reichliche Menge einer flockigen Substanz von falber bräunlicher Farbe niederschlug.

Untersuchung dieser falben flockigen Substanz.

Sie ist gesckmack- und geruchlos, sehr wenig löslich in Wasser, erweicht in siedendem Wasser und ertheilt ihm eine röthlichgelbe Farbe; giefst man eine Mineralsäure hinzu, so scheidet sich die aufgelöste Substanz als röthlichweifse Flocken vollständig ab. Dasselbe Resultat erhält man mit Chlornatrium, und der Niederschlag kann in einer neuen Quantität Wasser wieder gelöst werden. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd bekommt man einen fahlbraunen Niederschlag.

Dieselbe Flüssigkeit wird auch gefällt durch essigsaures Blei, salpetersaures Kupfer, essigsaure Thonerde und salpetersaures Silber. Der mit letzterem gebildete Niederschlag ist löslich in einer grofsen Menge Wasser. Fügt man ein wenig salpetersaures Silber zu einigen Tropfen der wäfsrigen Lösung dieser Substanz, und verdünnt sie darauf durch mehrere Pinten Wasser, so nimmt das Gemenge nach einiger Zeit eine sehr deutliche rothe Farbe

an. Das salpetersaure Silber scheint also, unter gewissen Umständen, ein aufserordentlich empfindliches Reagenz zur Auffindung der geringsten Spuren von organischer Substanz zu seyn. Durch dasselbe Mittel habe ich schon vor langer Zeit eine organische Substanz im Regenwasser aufgefunden.

So wie das Wasser nur eine schwache Wirkung auf die in Rede stehende Substanz ausübt, so wird sie dagegen vom Alkohol mit Leichtigkeit gelöst. Man erhält eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche vom Wasser nicht getrübt zu werden scheint, obgleich sie nach ihrer Verdampfung die Substanz in Gestalt eines Harzes zurückläfst. Dieselbe Substanz löst sich auch sehr schnell in concentrirter Essigsäure, und wird aus dieser durch Wasser, so wie durch etwas Schwefelsäure vollständig gefällt.

Sie besitzt nicht die Eigenschaften einer Säure, denn sie röthet Lackmuspapier nicht; auch sättigt sie Alkalien nicht, obgleich sie von diesen, in sehr verdünnter Lösung, mit grofser Leichtigkeit zu sehr intensiv braunen, von Säuren fällbaren Lösungen gelöst wird, die aber Gallerte nicht coaguliren. Kohlensaure Alkalien haben keine Wirkung auf diese Substanz. Verdampft man ihre Lösung in Ammoniak, so entweicht dieses Alkali und läfst die Substanz mit ihrer ursprünglichen Unlöslichkeit zurück. Mit Kalk und Baryt geht es beim Sieden mit deren Lösungen eine Art Verbindung ein, denn sie verliert dadurch ihre Fähigkeit sich in kaustischen Alkalien zu lösen, wenigstens, wenn die Verbindung nicht vorher mit einer Säure behandelt worden war. Sie löst sich auch unverändert in concentrirter Schwefelsäure, und wird daraus durch Wasser gefällt. Den genannten Eigenschaften zufolge, halte ich diese Substanz mit der für analog, welche Hr. Reufs *Chinaroth* genannt hat, und welche auch von den HH. Pelletier und Caventou untersucht worden ist. Dafs sie nicht vollkommen identisch sind, rührt von der Gegenwart eines rothen Farbstoffs her,

welcher die Substanz der Chinarinden begleitet, und noch von ihr nicht hat recht abgesondert werden können.

Da diese Substanz in mehreren Rinden zu existiren scheint, so schlage ich einstweilen für sie den Namen *Corticin* vor.

Vom Gerbstoffe der Espenrinde.

Die wäfsrige Lösung dieser Substanz, so wie man sie aus dem Magnesia-Niederschlag mit verdünnter Essigsäure bekommt, ist von brauner Farbe. Sie fällt Fischleim, Brechweinstein und mehrere andere Metalllösungen. Mit Eisensalzen giebt sie eine dunkelgrüne Flüssigkeit und einen eben so gefärbten Niederschlag. Dieser Gerbstoff scheint also identisch zu seyn mit dem der Chinarinden, des Catechu und des Kino.

Mit etwas Wasser angerührt, und darauf mit grofser Oberfläche dem Contact der Luft ausgesetzt, wird er zersetzt und in eine schöne smaragdgrüne Substanz verwandelt, in Folge vereinter Wirkung der Magnesia und des Sauerstoffs der Luft. Die wäfsrige Lösung dieser grünen Substanz wird nicht durch Alkalien verändert, aber durch Säuren roth gefärbt. Sie scheint weder durch Kalkwasser noch durch gepülvertem Kalk erzeugt zu werden. Ich habe sie auch nicht aus dem Gerbstoff der Galläpfel durch Magnesia erhalten können.

Ich glaubte nicht länger bei diesem Gerbstoff verweilen zu dürfen, der übrigens nur in sehr geringer Menge in der Espenrinde vorhanden ist.

Untersuchung des mit Magnesia behandelten alkoholischen Extracts der Espenrinde.

Dieser Auszug lieferte mit kaltem Wasser keine harzige Substanz mehr und wurde durch dasselbe durchaus nicht getrübt. Indefs enthielt er noch viel *Corticin*, wie es die Schwefelsäure bewies. Um dasselbe von dem bittern Stoff zu trennen, löste ich dasselbe Extract in Was-

ser auf und schüttete basisch essigsaures Blei hinein, wodurch ein weifslicher Niederschlag entstand, über welchem die Flüssigkeit farblos und bitter zurückblieb. Der Niederschlag, in gelinder Wärme durch eine hinlängliche Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, gab eine bräunliche Flüssigkeit, welche nur Corticin enthielt, gelöst durch die vom Bleisalz herrührende Essigsäure, ohne Spur von irgend einer andern organischen Säure. Der unlösliche Theil bestand aus bräunlichen Klümpchen; mit Wasser gewaschen und darauf mit Alkohol übergossen, liefs er schwefelsaures Blei sehr weifs zurück, und gab eine sehr dunkelbraune Flüssigkeit, welche bei Verdampfung eine trockne, harzige, geschmacklose, in Wasser wenig und in Alkalien sehr lösliche Substanz, mit einem Wort, Corticin, hinterliefs.

Die farblose bittere Flüssigkeit über dem vom basisch essigsauren Blei gebildeten Niederschlag wurde, zur Fällung des überschüssigen Blei's, mit etwas Schwefelsäure versetzt und darauf zur Syrupsconsistenz abgedampft. Sie gestand nach einiger Zeit zu einer einzigen Masse von Krystallen, die nun zwischen Leinwand stark ausgedrückt wurde; es lief eine mäfsig gefärbte Flüssigkeit ab, und es blieb eine weifsliche, sehr bittere Substanz zurück, welche, in heifsem Wasser gelöst, beim Erkalten vollkommen krystallisirte. In der Vermuthung, dafs diese Substanz Salicin sey, stellte ich letzteres aus Salix helix dar, um beide Substanzen mit einander zu vergleichen, und wirklich fand ich, dafs sie vollkommen identisch waren.

Die nicht krystallisirende Flüssigkeit von der Espenrinde, von welcher ich das Salicin durch Ausdrücken abgesondert hatte, enthielt noch viel von diesem Stoff, welchen ich auf keine Weise absondern konnte, es sey denn durch Erwärmung mittelst Schwefelsäure, welche denselben in eine harzige Masse verwandelte; denn wir werden sehen, dafs das Salicin durch Mineralsäuren, wenn sie

concentrirt genug sind, ganz in Harz verwandelt werden kann. Das Salicin war in jener Mutterlauge unkrystallisirbar gemacht durch einen in Wasser und Alkohol löslichen Stoff, der Gold, Silber und Quecksilber aus ihren Salzen reducirte. Dieser Stoff enthielt überdiefs essigsaure Magnesia, essigsauren Kalk, wahrscheinlich auch Corticin, so wie zwei andere merkwürdige Stoffe, welche ich zu untersuchen vergessen habe, auf die ich aber zurückkommen werde.

Das Salicin kann man sich aus dem Absud der Espenrinde dadurch leicht verschaffen, dafs man basisch essigsaures Blei hineintröpfelt, und die, vom überschüssigen Blei durch Schwefelsäure befreite, durchsichtige und farblose Flüssigkeit abdampft; dann braucht man gegen das Ende nur etwas Beinschwarz hinzuzufügen und die siedende Flüssigkeit zu filtriren; beim Erkalten scheidet sich darauf das Salicin in Krystallen ab. Als ich in die Mutterlauge desselben kohlensaures Kali schüttete, entstand ein weifser Niederschlag, welcher mir beim ersten Anblick nur kohlensaurer Kalk zu seyn schien, welcher sich aber zu meinem Erstaunen in siedendem Wasser gänzlich löste, und, so wie die Flüssigkeit zu erkalten anfing, sich in sehr weifsen ungemein feinen Krystallnadeln, von einem zuckrigen, süfsholzähnlichen Geschmack, absetzte. Diese neue Substanz, deren Eigenschaften ich weiterhin beschreiben werde, will ich *Populin* nennen.

Bei einem anderen Versuch rührte ich Kalkhydrat in das Decoct der Espenrinde, um das Salicin von dem gröfsten Theil der es hier begleitenden Stoffe zu befreien, und, nachdem ich das Gemenge ab und zu umgerührt hatte, setzte ich zu der filtrirten Flüssigkeit erst basisch essigsaures Blei, und dann, zur Abscheidung des überschüssigen Kalks und Blei's, kohlensaures Ammoniak. Ich bekam, wie zuvor, krystallisirtes Salicin, allein ohne Vortheil. Als ich in die Mutterlauge desselben verdünnte Schwefelsäure schüttete, entstand ein Niederschlag in glän-

zenden glimmerähnlichen Flitterchen, welche sich, bis auf eine kleine Menge Gyps, in Alkohol lösten und daraus von Neuem krystallisirten. Diese Substanz zeigte bei sorgfältiger Untersuchung durchaus alle physischen und chemischen Eigenschaften der Benzoësäure. Ich bekenne, dafs ich nicht wenig in Verlegenheit gerieth, als ich mir den Ursprung dieser Säure erklären wollte. Denn ich konnte sie in dem Decocte der Espenrinde nicht auffinden, und, wenn sie auch darin vorhanden gewesen wäre, würde sie doch durch das angewandte basisch essigsaure Bleioxyd gefällt worden seyn. Ich wurde daher zu der Annahme gezwungen, dafs die Benzoësäure sich freiwillig in jener Mutterlauge gebildet habe, und in dieser Meinung fand ich mich bestärkt, als im ich Juniheft des *Journal de chimie médicale* das Resultat der sonderbaren Versuche der HH. Robiquet und Boutron las, die gefunden haben, dafs das Bittermandel-Oel sich beim Zutritt der Luft gänzlich in Benzoësäure verwandelt. Ich habe auch bemerkt, dafs die Mutterlauge des Salicins der Espenrinde bei Erwärmung Dämpfe ausstöfst, welche stark die Augen angreifen, und, wie es scheint, von einem flüchtigen Oele herrühren, das ich freilich noch nicht aufgefangen habe. Eine andere Thatsache, welche mit den Beobachtungen der HH. Robiquet und Boutron zusammenzufallen scheint, ist die, dafs die Rinde der Espe, und besonders die der weifsen Pappel, im frischen Zustande keinen Geruch besitzt, allein den hervorstechendsten Bittermandel-Geruch, vermischt mit dem des Hagedorns, bekommt, wenn man diese Rinde in warmer und feuchter Luft zu trocknen anfängt.

Aus den obigen Versuchen folgt, dafs die Espenrinde folgende Bestandtheile enthält:

1) Salicin. — 2) Corticin. — 3) Populin. — 4) Benzoësäure, oder die zu deren Bildung geeigneten Elemente. — 5) Eine gummige Substanz. — 6) Einen in Wasser und Alkohol löslichen, Gold-, Silber- und Quecksilber-

salze reducirenden Stoff — 7) Weinsauren Kalk. — 8) Weinsaures Kali; endlich Faserstoff und Gallertsäure.

Aufsuchung des Salicins in andern Pflanzen.

Da es nach den geschicktesten Aerzten gewifs scheint, dafs das Salicin mit Erfolg das schwefelsaure Chinin als specifisches Heilmittel gegen verschiedene Arten von Fiebern ersetzen kann, so wurde es unumgänglich, dasselbe in Pflanzen, die überall leicht zu haben sind, aufzusuchen, denn die *Salix helix*, in denen Hr. Leroux dasselbe zuerst aufgefunden hat, trifft man nicht häufig an allen Orten, und diefs kann die Anwendung des Salicins beeinträchtigen. Ich habe schon gezeigt, dafs man sich dasselbe leicht aus der Rinde des *Populus tremula* verschaffen kann; sehen wir jetzt, ob es auch andere Pappelarten mit Vortheil liefern; eine der gemeinsten, nach der Espe, ist die *Populus alba* *).

Frisch abgeschnittene Zweige dieses Baums, von 2½ Zoll im Durchmesser, wurden mit der gröfsten Leichtigkeit abgeschält. Diese Rinde, zweckmäfsig verkleinert und mit Wasser gekocht, gab eine weniger gefärbte Flüssigkeit als die Espenrinde; auch gebrauchte man weniger basisch essigsaures Bleioxyd zur Fällung. Aus der klaren und farblosen Flüssigkeit wurde das überschüssige Blei durch Schwefelsäure entfernt, und sie dann unmittelbar zur Consistenz eines sehr klaren Syrups abgedampft, darauf etwas Beinschwarz eingerührt und nun die Flüssigkeit siedend filtrirt, worauf diese auch sogleich beim Erkalten zu krystallisiren anfing, und nach einigen Stunden zu einer einzigen krystallinischen Masse gestand, aus der beim Umkehren des Gefäfses Nichts herausflofs. Zwischen Leinwand stark ausgedrückt, blieb eine ziemlich grofse Menge von weifslichem Salicin zurück. Bei Wiederauflösung in Wasser liefs dasselbe etwas Gyps zu-

*) Weiden und Pappeln gehören bekanntlich zu einer natürlichen Familie. *P.*

rück, und beim Erkalten krystallisirte es auf's Neue. Es war alsdann sehr weiſs und rein.

Ich habe auch Salicin aus der Rinde der griechischen Pappel (*Populus graeca*) gewonnen, was mich nicht wunderte, denn diese Art ähnelt der *Populus tremula* und besonders der *Populus tremuloides* in dem Grade, daſs man versucht seyn sollte, sie alle drei nur als Varietäten einer und derselben Art zu betrachten. Unter den übrigen Pappelarten, welche kein Salicin enthalten, oder mir wenigstens keins geliefert haben, erwähne ich *Populus angulosa*, *nigra*, *virginica*, *monilifera*, *grandiculata*, *fastigiata* und *balsamea*. Ich habe mich nicht begnügt, das Salicin bloſs in Pappelarten aufzusuchen, sondern glaubte auch meine Aufmerksamkeit auf mehrere Weidenarten richten zu müssen, besonders auf diejenigen, welche seit langer Zeit für fiebervertreibend gehalten werden, nämlich *Salix alba*, *triandra* und *fragilis*. Als ich indeſs die Rinde von Zweigen dieser drei Arten untersuchte, konnte ich nicht die geringste Spur von Salicin darin entdecken, wohl aber, besonders in den beiden ersten, einen sehr entwickelten Gerbstoff. Da die fiebervertreibende Kraft dieser Rinden durch die Erfahrung erwiesen ist, so muſs man schlieſsen, daſs sie dieselbe nur dem Gerbstoff verdanken.

Eben so wenig habe ich das Salicin in der Rinde mehrerer anderer Weiden auffinden können, die mir in die Hände fielen, als *Salix capraea*, *viminalis*, *babylonica*, *bicolor*, *incana*, *daphnoïdes*, *russiliana*; sehr leicht gewann ich aber dasselbe aus: *Salix fissa*, *amygdalina* und *helix*.

Es scheint, daſs in gewissen Weidenarten nicht bloſs das Salicin, sondern auch der Gerbstoff völlig verschwindet, um einer zuckrigen Substanz Platz zu machen. So besitzt auch die Rinde von *Salix phylicifolia* einen süſsen Geschmack, wie mir Hr. Wahlberg, ein gelehrter Botaniker aus Stockholm, versichert, der sich in diesem Augenblick mit einer Monographie der Weiden beschäftigt.

Untersuchung einiger Eigenschaften des Salicins.

Das Salicin, der Weiden wie der Pappeln, zeigt sich, mit der Lupe betrachtet, in Gestalt kleiner rechtwinklicher Blätter, deren Ränder zugeschärft scheinen; geschah aber die Bildung der Krystalle weniger langsam, so sind sie noch zarter und von einem perlmutterartigen Ansehen. Das Salicin ist nicht sehr löslich in Wasser, denn ich habe gefunden, dafs es bei 17° C. wenigstens 14 Th. davon zu seiner Lösung gebraucht. Alkohol scheint auf dasselbe nicht mehr Wirkung wie das Wasser zu haben. Hr. Leroux hatte anfangs das Salicin für ein Alkaloid gehalten, hernach aber gefunden, dafs es, statt Säuren zu sättigen, von diesen zersetzt und seiner Krystallisationsfähigkeit beraubt wird. Ich glaubte einige Versuche anstellen zu müssen, um zu sehen, in wie weit diese Meinung gegründet sey. Concentrirte Essigsäure wurde über Salicin gekocht und zur Trockne abgedampft, ohne dieses im Geringsten zu verändern. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, löst es sich viel besser als im Wasser, und wenn man die Flüssigkeit auf einer Glasplatte einer freiwilligen Verdampfung aussetzt, entweicht die Säure und das Salicin kommt mit allen seinen Eigenschaften wieder zum Vorschein. Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte ebenfalls bedeutend lösender auf das Salicin als das Wasser, allein sie zersetzt es nicht merklich, denn man kann es krystallisirt und mit allen seinen Eigenschaften wieder erhalten, wenn man die Salpetersäure mit einer Basis sättigt.

Durch Kochen mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert war, verlor das Salicin seine Krystallisationsfähigkeit nicht; im Gegentheil bemerkte ich, dafs es dann in grofsen tetraëdrischen, durchsichtigen, harten und unter den Zähnen knirschenden Prismen anschofs, während es in seinem gewöhnlichen Zustand nur als sehr dünne Blättchen erscheint. Möglich, dafs es durch die Schwefelsäure in seiner Natur verändert oder von einigen frem-

den Stoffen, die seine Krystallform störten, befreit worden ist. So viel ist gewifs, das es noch seine ganze Bitterkeit behalten hatte.

Anders sind die Resultate, wenn man das Verhältnifs der Schwefelsäure vermehrt, denn alsdann wird das Salicin ganz in ein weifses, sehr zartes und geschmackloses Pulver verwandelt, welches in siedendem Wasser erweicht, ohne sich zu lösen; es löst sich aber leicht in Alkohol, welcher es bei Vermischung mit Wasser oder bei freiwilliger Verdampfung in seiner früheren pulverförmigen Gestalt wieder absetzt. Diefs Pulver löst sich in siedender Essigsäure, und, wenn man Wasser hinzufügt, wird das Gemenge milchig. Verdünnte Laugen von Alkalien lösen diefs Pulver mit vieler Leichtigkeit auf, ohne dadurch neutralisirt zu werden, und, wenn man eine Säure hinzusetzt, fällt es in Gestalt einer Gallerte nieder. In einer kleinen Retorte erhitzt, wird es über der Siedhitze des Wassers flüssig, und giebt ein saures Product nebst viel brenzlichem Oel. Mit Salpetersäure behandelt, giebt es Kohlenstickstoffsäure. Aus den angeführten Eigenschaften dieses weifsen Pulvers ersieht man, dafs es sehr viel Aehnlichkeit mit den Harzen besitzt; doch scheint es weniger Wasserstoff wie diese zu enthalten, weil es, unter Zurücklassung vieler Kohle, mit ziemlich lebhafter Flamme brennt.

Wenn man das Salicin, statt mit verdünnter Schwefelsäure zu erhitzen, kalt mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung bringt, so wird es sogleich zersetzt, wobei es eine purpurrothe Flüssigkeit giebt, welche, bei Verdünnung mit Wasser, einen rothen Niederschlag absetzt, der in verdünnter Schwefelsäure unlöslich ist, sich aber in Wasser löst und dasselbe dunkelroth färbt.

Chlorwasserstoffsäure, welche in der Kälte das Salicin nicht zersetzt, verwandelt es bei Erhitzung in die harzige Substanz, von der ich eben sprach. Das Salicin, mit dem achtfachen Gewicht an Salpetersäure behandelt,

gab mir eine grofse Menge Kohlenstickstoffsäure, aber sehr wenig Oxalsäure. Kaustische Alkalien üben keine zersetzende Einwirkung auf das Salicin aus, nur lösen sie es leichter als das Wasser. Mit Wasser und der Hälfte seines Gewichts an Kali, das mit Alkohol bereitet worden, gekocht, gab es mir einen honigartigen, farblosen unkrystallisirbaren Rückstand; als aber das Kali durch Schwefelsäure gesättigt wurde, war das Salicin wieder löslich in Alkohol, ohne dafs es die geringste Veränderung erlitten hatte.

Setzt man Salicin zu einer Lösung des Corticins in Essigsäure, und verdampft das Gemenge zur Syrupsconsistenz, so scheidet das Wasser eine harzige, bittere Substanz daraus ab, der ähnlich, von welcher ich zu Anfange dieser Abhandlung gesprochen habe. Der Destillation unterworfen, giebt das Salicin ein wäfsriges, saures Product und eine Menge eines braunen, flüssigen Oels von ungemein scharfem und pfefferartigem Geschmack. Dieses Oel löst sich leicht in Kali, und sättigt dasselbe, wie eine Säure; es schien mir aber keine Benzoësäure zu enthalten.

Vom Populin.

Mit dem Namen *Populin* habe ich einen Pflanzenstoff bezeichnet, welcher in den Pappelarten zu existiren scheint, und welchen ich in der Espenrinde nachgewiesen habe; reichlicher jedoch liefern ihn die Blätter der Espe. Um ihn darzustellen, braucht man nur diese Blätter mit Wasser zu kochen, und in das Decoct basisch essigsaures Blei hineinzuschütten, wodurch ein schön gelber Niederschlag entsteht. Man filtrirt die Flüssigkeit und dampft sie zur Consistenz eines klaren Syrups ein, worauf das Populin sich beim Erkalten in Gestalt eines krystallinischen, sehr voluminösen Niederschlags absetzt, welchen man zwischen Leinwand ausdrückt *).

*) Dieser Stoff ist so wenig löslich, dafs der gelbe Niederschlag, welchen das basisch essigsaure Blei gebildet hat, einen grofsen Theil

Man erhitzt ihn darauf mit etwa dem 160fachen seines Gewichts Wasser und mit etwas Beinschwarz, und filtrirt die Lösung siedend, welche nun augenblicklich zu einem Brei von lauter ungemein zarten, seidenartigen Nadeln gesteht. Nachdem die Flüssigkeit von ihm abgetröpfelt und er auf Fliefspapier getrocknet ist, stellt er eine sehr leichte Masse von blendend schneeweifser Farbe dar. Das Populin hat einen süfsen Geschmack, den man nicht besser als mit dem der Süfsholzwurzel vergleichen kann. Nach meiner Schätzung erfordert dasselbe etwa 2000 Th. kalten Wassers zu seiner Lösung; denn als ich es in 1900 Th. siedenden Wassers gelöst hatte, setzte sich beim Erkalten noch eine merkliche Menge von Krystallen in seidenartigen, ungemein leichten Büscheln ab, welche die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit merklich trübten. Diese, nachdem sie filtrirt war, brachte in den meisten Metallsalzen keine recht merkbare Veränderung hervor; als ich sie jedoch mit Chlornatrium sättigte, schied sich das Populin gänzlich in krystallinischer Gestalt ab.

Die neue Substanz ist in dem 70fachen ihres Gewichts an siedendem Wasser löslich, allein vom siedenden Alkohol erfordert sie viel weniger, auch gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer einzigen gleichförmigen Krystallmasse. Sie löst sich sehr leicht in kalter concentrirter Essigsäure, so wie in Salpetersäure, und kann daraus wieder gefällt werden, anfangs zum gröfsten Theil durch Wasser und dann durch Alkalien, mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften. Eben so verhält sie sich gegen Phosphorsäure; ist diese Säure aber sehr concentrirt, so wird sie sehr schnell, selbst in der Kälte, in Harz verwandelt. Uebrigens verhält sich das Populin gegen Mineralsäuren, bei geringerer oder gröfserer Ver-

desselben mit niederreifst; siedendes Wasser zieht diesen aus, und läfst ihn beim Erkalten wieder fallen. Es ist daher zweckmäfsig, das basisch essigsaure Blei in das noch siedende Decoct zu schütten.

dünnung und Erwärmung, durchaus wie das Salicin; es wird in ein weifses, harziges Pulver verwandelt, völlig mit dem identisch, welches das Salicin unter denselben Umständen giebt. Wie dieses, giebt es auch mit concentrirter Schwefelsäure eine purpurrothe Lösung von gleicher Nüance, aus welcher Wasser die färbende Substanz niederschlägt. Letztere, nachdem sie ein wenig ausgewaschen und dadurch von der überschüssigen Säure befreit worden ist, löst sich auch gänzlich in Wasser und kann daraus von Neuem durch Schwefelsäure gefällt werden.

Mit Salpetersäure behandelt, liefert das Populin, gleich dem Salicin, eine grofse Menge krystallisirter Kohlenstickstoffsäure; diese, in Wasser gelöst, gab, auf Zusatz von kohlensaurem Kali, lange und schöne goldgelbe Nadeln von kohlenstickstoffsaurem Kali, ohne Zeichen von Oxalsäure.

Gehörig mit Kali erhitzt, verwandelt sich das Populin in Oxalsäure, wie Hr. Gay-Lussac es für viele organische Substanzen gezeigt hat.

Für sich erhitzt, giebt sie eine durchsichtige und farblose Flüssigkeit, brennt darauf mit vieler Flamme und stöfst dabei einen aromatischen eigenthümlichen Geruch aus, wie die harzigen Substanzen.

Bei der Destillation schwillt das Populin auf und giebt ein ölig aussehendes Product, welches beim Erkalten erstarrt und krystallisirt. Prefst man diefs zwischen Papier, so absorbirt es ein sehr scharfes empyreumatisches Oel, das den Geruch vom Hagedorn, aber in viel stärkerem Grade besitzt. Es bleibt eine in silberfarbenen Flitterchen krystallisirte Substanz zurück, welche alle Eigenschaften der Benzoësäure besitzt. Es folgt daraus, dafs sich das Populin bei der Destillation fast wie das Amygdalin der HH. Robiquet und Boutron verhält *).

*) Die Hauptresultate der Untersuchung der HH. Robiquet und Boutron sind:

1) Das flüchtige Oel der bittern Mandeln verwandelt sich

Uebrigens scheint die neue Substanz sich nicht mit Bleioxyd vereinigen zu können.

Durch Kochen mit Wasser und Phosphor erleidet sie keine Veränderung; auch Chlor und Jod sind ohne Wirkung auf dieselbe.

VI. *Ueber Ulmin (Ulmsäure) und Azulmsäure; von Hrn. P. Boullay.*

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys. T. XLIII. p.* 273.)

Hr. Boullay hat durch diese Untersuchung zu ermitteln gesucht, welche der unter verschiedenen Namen bekannten Producte mit dem Ulmin identisch seyen, und welche von ihnen bisher mit demselben verwechselt wurden und von diesem unterschieden werden müssen. Er nennt das Ulmin, weil es Alkalien sättigt und mit ihnen salzartige Verbindungen eingeht, Ulmsäure (*acide ulmique*) *), hat sie und mehrere ihrer Salze analysirt, und

gänzlich in Benzoësäure, wenn man es unter einer mit Luft oder Sauerstoffgas gefärbten Glocke stehen läfst.

2) Dasselbe Oel ist in den bittern Mandeln nicht gebildet vorhanden, sondern hat Wasser zu seiner Bildung nöthig.

3) Die Benzoësäure ist ebenfalls nicht fertig gebildet in ihnen da, sondern bedarf Luft oder Sauerstoff zu ihrer Erzeugung.

4) Die bittern Mandeln enthalten einen eigenthümlichen krystallinischen, geruchlosen, an der Luft unveränderlichen Stoff, der bitter wie die Mandeln selbst schmeckt, sehr löslich ist in Alkohol, und bei Erhitzung für sich in einer Röhre einen angenehmen Hagedorngeruch ausstöfst, bei Erhitzung mit einer Kalilauge aber Ammoniak aushaucht.

5) Dieser, *Amygdalin* genannte, Stoff ist wahrscheinlich die alleinige Ursache der Bitterkeit der bittern Mandeln, und einer der Bestandtheile ihres flüchtigen Oels. (*Journ. de chim. médicale*, 1830, *p.* 381.)

*) Obgleich dieser Name im Grunde eben so unbezeichnend ist als der des *Ulmins*, so habe ich ihn dennoch einstweilen angenom-

wahr, so kann man immer eine kleine Menge Ulmsäure aus ihm gewinnen. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelingt es nicht, weil die Reaction zu heftig ist; allein mittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Erwärmung kann man immer aus dem Rohrzucker eine beträchtliche Menge einer braunen Substanz gewinnen, die ganz der Ulmsäure ähnlich ist. Behandelt man eine Auflösung von Rohrzucker kalt mit verdünnter Schwefelsäure und läfst das Gemenge stehen, so ist der Rohrzucker nach einiger Zeit ganz in Traubenzucker verwandelt. Diefs neue Product wird nicht mehr von concentrirter Schwefelsäure verändert. Man kann Trauben- oder Mannazucker mit concentrirter Schwefelsäure zusammenreiben, ohne dafs sie die geringste Veränderung erleiden, denn wenn man die Säure sättigt, erhält man diese Substanzen wieder in ihrem ursprünglichen Zustand. Behandelt man dagegen eine Lösung von Traubenzucker unter Erwärmung mit Alkalien, so färbt sie sich sogleich immer mehr und mehr, und giebt eine braune Flüssigkeit, aus welcher Säuren ein braunes, flockiges Pulver fällen, das Ulmsäure zu seyn scheint.

Rohrzucker färbt sich unter gleichen Umständen nicht, und scheint keine Veränderung zu erleiden, selbst wenn man das Alkali mehrere Stunden lang einwirken läfst. Die entgegengesetzten Reactionen dieser beiden Agentien sind merkwürdig, indem sie offenbar zeigen, dafs zwischen den beiden Zuckerarten wesentlichere Unterschiede in der Constitution vorhanden sind, als die, welche aus der Gegenwart eines Atoms Wasser mehr oder weniger scheinen hervorgehen zu müssen.

2) Die Ulmsäure scheint von dem Product, welches sich durch Wirkung der Luft oder oxygenirter Körper aus Extracten, Gerbstoff, Gallussäure und deren Salzen erzeugt, verschieden zu seyn durch Farbe und Löslichkeit in Alkohol. Man mufs sie daher von diesem

rer Silberlösung einen Niederschlag hervor, allein dieser löst sich in reinem Wasser, wenn er auf dem Filter von der Flüssigkeit, in der er entstand, abgeschieden worden ist. Auf Zusatz einer Salzlösung wird diese Verbindung aufs Neue unlöslich. Es bildet sich wahrscheinlich in diesem Fall ein ulmsaures Silberoxyd-Ammoniak. Hr. B. nahm darauf ulmsaures Kali, bereitet in der Wärme aus reinem Kali und Ulmsäure in Ueberschufs. Mit diesem Ueberschufs blieb die Flüssigkeit zwölf Stunden lang in einem verschlossenen Gefäfse stehen; sie schmeckte alsdann nicht mehr alkalisch, sondern ein wenig bitter.

Mit neutralem salpetersauren Silberoxyd giebt das ulmsaure Kali einen Niederschlag von sehr schöner kastanienbrauner Farbe. Mehrmals heifs ausgewaschen lieferte dieser Niederschlag anfangs ein farbloses Waschwasser; wenn er aber getrocknet war, theilte er dem Wasser eine röthliche Farbe mit; aufs Neue gewaschen, färbte er das Wasser nicht weiter. Beim Trocknen zertheilt sich das ulmsaure Silber in kleine eckige Stücke von kupfriger Farbe, fast wie gröblich gepulverter Schwefelkies aussehend.

Die Niederschläge, welche das ulmsaure Kali in salpetersaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd hervorbringt, haben eine weit schwärzere Farbe.

Das ulmsaure Kupferoxyd wurde getrocknet, bevor es ganz ausgewaschen war. Die Auswaschung wurde vollendet, nachdem es gepülvert worden. Alle diese Salze, die sorgfältig gewaschen und bei 120° C. im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet worden, wurden durch Glühen analysirt.

Die ulmsauren Metallsalze fangen schon weit unter der Rothglühhitze Feuer, und die Verbrennung geht für sich zu Ende, sobald man nur die Oberflächen erneuert.

Das ulmsaure Silber fand sich bestehend aus:

	Gefunden.	Berechnet.
Ulmsäure	71,43	71,85
Silberoxyd	28,57	20,15
	100,00	100,00.

Das Bleisalz aus:

Ulmsäure	73,14	72,5
Silberoxyd	26,86	27,5
	100,00	100,0.

Nach diesen Resultaten, die ziemlich genau übereinzustimmen scheinen, würde das Atomengewicht der Ulmsäure seyn: 3682,84 und deren Formel: $H^{28} O^{14} C^{28}$.

Die Analyse des ulmsauren Kupfers weicht ein wenig von dem obigen ab, und verdient vielleicht ein gröfseres Zutrauen. Hr. B. glaubt nämlich, dafs, beim ulmsauren Bleioxyd und Silberoxyd, das Waschwasser etwas Ulmsäure fortführte, weil es sich zu färben anfing; ein Uebelstand, der beim Kupfersalze, wenn man es vor dem völligen Auswaschen trocknet, nicht stattfindet.

Aus seiner Analyse hat sich für das Kupfersalz folgende Zusammensetzung ergeben:

	Gefunden.	Berechnet.
Ulmsäure	89,5	88,9
Kupferoxyd	10,5	11,1
	100,0	100,0.

Das Atomengewicht der Ulmsäure wird demnach 3945,45 und ihre Formel: $H^{30} O^{15} C^{30}$.

Man sieht überdiefs, dafs diese Zahlen das Verhältnifs 1 : 5 zwischen dem Atom der Gallussäure und dem der Ulmsäure viel schärfer darstellen. Hr. B. glaubt daher, dafs sie zulässig seyen.

Die schwache Sättigungscapacität der Ulmsäure ist eine sehr bemerkenswerthe Thatsache, weil sie begreiflich macht, welche grofse Menge dieses schätzbaren Düngers mittelst einer sehr geringen Menge eines Alkali oder

des aus der Verwesung thierischer Stoffe entstehenden Ammoniaks in die durch ihn ihre Nahrung erhaltenden Pflanzen übergeführt werden kann.

Die ulmsauren Erden, und besonders der ulmsaure Kalk, scheinen nicht ganz unlöslich zu seyn, und überdiefs halten sie sich so lange schwebend, dafs man sie für gelöst halten würde. Sie können daher auch kräftig zur Ernährung der Pflanzen beitragen, und um so sicherer, als sie nicht, wie die ulmsauren Alkalien, vom Regenwasser fortgeführt werden.

Azulmsäure.

Das kohlige Product, welches die Cyanwasserstoffsäure bei freiwilliger Zersetzung fallen läfst, ist kein Kohlenstickstoff, wie Hr. Gay-Lussac vorausgesetzt hat, sondern ein wasserstoffhaltiger Körper, der sich mit Salzbasen verbindet. Man kann ihn *Azulmsäure* (*Acide azulmique*) nennen, wodurch sowohl seine Analogie mit der Ulmsäure in den meisten seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie auch die Verschiedenheit von dieser in seiner Zusammenzetzung angedeutet wird.

Eigenschaften der Azulmsäure.

Die Azulmsäure, sagt der Verfasser, ist in kaltem Wasser nicht löslich und scheint es auch in heifsem zu seyn. In Alkohol löst sie sich nicht, weder in kaltem noch in heifsem.

Von Salpetersäure wird sie in der Kälte mit schön morgenrother Farbe aufgelöst; Wasser trübt diese Lösung.

In Alkalien und Ammoniak ist sie sehr löslich. Die Flüssigkeit hat eine sehr dunkle Farbe, wie die Lösung des ulmsauren Kali's, ist aber weit röther. Säuren fällen daraus ein braunrothes, sehr leichtes Pulver, welches, getrocknet, ein mattes Ansehen hat, und den Glanz der Ulmsäure nur unvollkommen besitzt. In der Farbe ähnelt es der Tusche. Metallsalze bringen darin braune Nieder-

schläge hervor, und entfärben die Flüssigkeit vollständig. In der Wärme zersetzt sich die Azulmsäure in cyanwasserstoffsaures Ammoniak, welches sublimirt; steigert man die Hitze noch mehr, so erhält man ein Gas, welches mit blauer Farbe verbrennt, und welches Hr. B., seinem Geruche nach, für Cyan hält. Der Rückstand ist Kohle.

Ich habe diese Versuche nicht vervielfältigen können, sagt Hr. B., da ich wenig von der Substanz vorräthig hatte, allein ich hoffe auf sie zurückzukommen. Uebrigens hatte es für mich mehr Interesse, die elementare Zusammensetzung dieses sonderbaren Körpers zu bestimmen.

Vor Allem war ich bemüht, fährt Hr. B. fort, das Verhältniſs des Stickstoffs zum Kohlenstoff auszumitteln, in der Furcht, bei dem geringen Wasserstoffgehalt, einen Fehler in seiner Bestimmung zu begehen, und in der Meinung, daſs sich derselbe auch aus der Erörterung anderer Resultate nothwendig ergeben würde.

Ich habe die Analyse zwei Mal angestellt, und mich dazu des Niederschlags bedient, den eine Säure in der Lösung des azulmsauren Kali's hervorbringt.

Beständig habe ich Stickstoff und Kohlenstoff in dem Verhältnisse 2:5 gefunden *). Mit diesem Verhältniſs und in der Annahme, daſs die Cyanwasserstoffsäure in cyanwasserstoffsaures Ammoniak und Azulmsäure zerfalle, kann man sich mittelst der sehr einfachen Formel:

$$6(HCN)=(HCN+H^3N)+(H^2C^5N^4)$$

Rechenschaft von den Erscheinungen geben.

Die Azulmsäure ist demnach zusammengesetzt aus

*) Eigentlich standen wohl Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältniſs 2:5, allein dieſs wird hier identisch mit dem zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, weil Hr. Boullay, obgleich er früher bei der Ulmsäure den Kohlenstoff =75,33 annimmt, jetzt 1 Vol. Kohlenstoff in 1 Vol. Kohlensäure voraussetzt, wie daraus hervorgeht, daſs er das Cyan immer durch C^2N bezeichnet. Ich habe hier Alles gemäſs der Berzelius'schen Bezeichnung abgeändert, d. h. die Coëfficienten des Kohlenstoffsymbols immer durch zwei dividirt. *P.*

2 Vol. Wasserstoff, 5 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Stickstoff, oder in Gewichtstheilen:

Stickstoff	N^4	= 47,64
Kohlenstoff	C^5	= 50,67
Wasserstoff	H^2	= 1,69
		100,00.

Die Zersetzung über dem Feuer in cyanwasserstoffsaures Ammoniak, Cyan und Kohle erklärt sich leicht auf folgende Weise, wenn man die obige Formel verdoppelt:

$$2(H^2C^5N^4)=(HCN+H^3N)+N^6C^6+C^3.$$

Diese, wie mir scheint, zwischen der Ulmsäure und Azulmsäure vorhandene Analogie verfolgend, habe ich gesucht, die letztere durch Erhitzung von Gallerte mit Kali zu erzeugen. Dieselbe Verbindung scheint sich auch in der That zu bilden, wenn man thierische Stoffe analogen Reactionen aussetzt, wie die, welche Pflanzenstoffe in Ulmsäure verwandeln; und von der Art ist auch die Wirkung des Kali's auf die Gallerte.

Die Azulmsäure entsteht nicht blofs aus der freiwilligen Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure, sondern auch aus der des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks und der des in Wasser gelösten Cyans, wie auch bei Einwirkung des Cyans auf Basen; mit einem Wort, man stöfst bei jedem Schritt auf sie, wenn man sich mit Cyanverbindungen beschäftigt.

Bei Wirkung der Salpetersäure auf Gufseisen, oder vielmehr auf die darin enthaltene sehr zertheilte Kohle, entsteht eine stickstoffhaltige Substanz, welche die Haupteigenschaften der Azulmsäure besitzt.

Die Azulmsäure scheint sich übrigens mit der sie lösenden Salpetersäure zu verbinden, und es ist daher glaublich, dafs die künstlichen Gerbstoffe nichts anderes

sind, als eine Verbindung dieses oder eines sehr ähnlichen Körpers mit Salpetersäure *).

VII. *Ueber das Wasser des Weltmeers in verschiedenen Tiefen in Rücksicht auf die Temperatur und den Salzgehalt; von E. Lenz.*

(Entnommen aus Dessen am 4. Nov. 1829 in der Petersburger Academie gehaltenen Vorlesung: *Physikalische Beobachtungen, angestellt auf einer Reise um die Welt, unter dem Kommando des Capitains* Otto von Kotzebue, in den Jahren 1823, 1824, 1825 und 1826.)

Drei Instrumente giebt es bis jetzt, die den Seefahrern und Naturforschern zur Ausmittelung der Temperatur des Meeres in verschiedenen Tiefen gedient haben. Jedem derselben wird von dem, der es brauchte, der Vorzug vor den übrigen eingeräumt; wir wollen sehen mit welchem Rechte, und damit auch zugleich die Wahl unseres Instrumentes rechtfertigen.

1) Zuerst betrachten wir ein Instrument, wie es von Péron gebraucht wurde; es besteht aus einem einfachen Thermometer, welches mit abwechselnden Schichten schlechter Leiter umgeben ist. Da die Brauchbarkeit dieses Instruments davon abhängt, dafs die Substanzen schlecht leiten, so ist begreiflich, dafs man es sehr lange in der untersten kältesten Region, deren Temperatur es eigentlich anzeigen soll, hängen lassen mufs; eine Bedingung

*) Der von Hrn. Boullay mit dem Namen *Acide azulmique* belegte Körper ist offenbar derselbe, welcher nach Hrn. Johnston's Untersuchung eine isomerische Modification des Cyans seyn würde (man sehe dies. Ann. Bd. 95. S. 335.). Hr. Johnston wird in Kurzem seine Versuche wiederholen, und so lange mag es dahin gestellt bleiben, wer von beiden Chemikern das Recht auf seiner Seite hat. *P.*

welche der Seefahrer selten im Stande ist zu erfüllen, weil die dazu erforderliche Windstille nicht so häufig ist, als man vielleicht denkt. Zweitens aber wird das Resultat höchst ungewifs durch die beim Heraufziehen stattfindende Erwärmung. So lange die dahin gehörige Correction nicht auf irgend eine Art bestimmt wird, werden die Resultate immer wenig Zutrauen einflöfsen.

Bei Péron's Versuch auf 2144 Fufs dauerte das Hinunterlassen und Hängen in der gröfsten Tiefe zusammen 75 Minuten, das Hinaufziehen aber 45. Nimmt man an, dafs das Hinunterlassen eben so schnell geschah, als das Heraufziehen (was sehr wahrscheinlich ist, da es von keiner Rolle, sondern aus den Händen des Beobachters geschah), so zeigt eine leichte, aber nur ungefähre, Rechnung, dafs man annehmen könne, das Instrument habe $52\frac{1}{2}$ Minuten in der niedrigsten Temperatur gehangen, diefs giebt eine Correction, welche die wirklichb eobachtete Temperatur von $+6^\circ$ R. auf $-8^\circ,1$ heruntersetzt, nach einer Rechnung, derjenigen ganz ähnlich, die man in Parrot's Physik der Erde, S. 367., findet. Diese Temperatur ist aber nach den Versuchen aller Uebrigen viel zu niedrig. Die Correction, wie sie hier nach den von Péron angegebenen Datis angestellt ist, kann daher unmöglich richtig seyn, und so lange sie nicht, wie gesagt, durch directe Versuche bestimmt wird, bleibt das Instrument höchst unzuverlässig.

2) Um die Unzuverlässigkeit einer Correction für die Zeit des Heraufziehens zu vermeiden, ist der Thermometrograph von Sixt ersonnen; ein Instrument, das auf dem ersten Anblick zu seinem Zweck höchst dienlich zu seyn scheint. Es besteht, wie bekannt, aus einer gebogenen Thermometerröhre, mit der Kugel und dem andern Ende nach oben, dem gebogenen Theil nach unten. Die thermometrische Substanz ist Weingeist. Den unteren Theil in beiden Schenkeln nimmt eine Quecksilbersäule ein, und in dem zweiten Schenkel über dem Quecksilber folgt die

torricellische Leere. Auf beiden Quecksilberflächen liegt ein kleiner eiserner Schwimmer, der an seiner unteren Seite zwei abwärtsgehende, nach Aufsen geschweifte Haare befestigt hat, die ihn, wenn das Quecksilber unter ihm zurückweicht, am Herabfallen hindern. Auf diese Weise zeigt das Instrument die Extreme der Temperatur an, durch den Stand des Schwimmers im leeren Raum und im Weingeiste.

Dieses Instrument wäre seiner Theorie nach allerdings dazu geeignet, die genauesten Resultate zu liefern, wenn es möglich wäre, diese in der Ausführung zu erreichen. Aber bei der nothwendig grofsen Biegsamkeit der Haare ist wohl einzusehen, wie leicht ein Stofs oder ein plötzlich schnelleres Anziehen des Seils oder eine gröfsere Glätte des Glases an einer Stelle den auf seinem Härchen ruhenden Schwimmer verrücken könnte. Der zweite Umstand, nämlich das schnellere Anziehen, kann um so leichter stattfinden, da, bis auf unsere Versuche, die früheren unseres Wissens nie so angestellt wurden, dafs das Seil auf einer Rolle gleichmäfsig aufgewunden, sondern durch die Hände der Matrosen ruckweise heraufgezogen wurde. Dann aber scheint uns ein anderer Umstand sehr der Erwägung werth, weshalb der Thermometrograph für den hier hauptsächlich berücksichtigten Gebrauch zur Bestimmung der Temperatur in verschiedenen Tiefen des Meeres nicht eigentlich geschickt ist. Das ist nämlich der: dafs das Instrument nur die Extreme der Temperatur anzeigt. Wäre es ausgemacht, dafs die Temperatur des Weltmeers regelmäfsig ohne Ausnahme mit der Tiefe abnähme, so würde von dieser Seite nichts einzuwenden seyn; allein wer bürgt uns dafür? *)

*) Man möchte vielleicht antworten, die Theorie; denn das wärmere Wasser müfste ja hinaufsteigen; allein erstlich könnte ja die gröfsere Leichtigkeit der Wassertheilchen durch die Wärme, durch gröfseren Salzgehalt und gröfseren Druck compensirt werden. Zweitens aber hat noch neulich Dr. Erman jun. (Pog-

Die mit anderen Instrumenten, als dem Thermographen, angestellten Beobachtungen sind, bis auf die unsrigen, alle isolirt, und reichen nur bis auf unbedeutende Tiefen; aus ihnen läfst sich also nichts schliefsen. Wenn nun aber wirklich das Weltmeer von irgend einem Punkte der Tiefe aus wieder wärmer würde, wird das Sixtthermometer diese zunehmende Temperatur keinesweges anzeigen; denn der die niedrigste Temperatur angebende Schwimmer würde seinen Stand, wie er auf dem Wendepunkt der Temperatur war, behalten und immer nur die Temperatur dieser Tiefe anzeigen. Unsere Versuche haben nun zwar gezeigt, dafs bis auf 1000 Toisen die Temperatur beständig abnimmt, und dafs daher der Einwand gegen das Sixtthermometer bis zu dieser Tiefe wegfällt; aber eben deshalb müssen Versuche mit andern Instrumenten vorausgehen. Die unsrigen haben erst bewiesen, dafs das Sixtthermometer bis auf 1000 Toisen gebraucht werden dürfe, aber noch nicht weiter.

Uebrigens war es unser Vorsatz, den Thermometrographen mit unsern Instrumenten zu verbinden, damit beide Angaben einander bestätigen möchten; allein bei unserer Ankunft in London konnte Hr. v. Kotzebue kein brauchbares Instrument daselbst fertig finden.

3) Ein drittes Instrument zur Bestimmung der Temperatur der Tiefe ist das von Hales angegebene. Es besteht aus einem hohlen Cylinder, der oben und unten

gendorff's Annal. 1828, 3.) gezeigt, dafs das Meerwasser sich bis zu seinem Frierpunkt fortwährend zusammenzieht; allein hier kann es nicht frieren durch den grofsen Druck, unter welchem es steht (Parrot, Physik der Erde, S. 368.), und wie das specifische Gewicht des unter den Frierpunkt erkälteten Wassers sich verhält, ob es da nicht ein Maximum der Dichte habe, darüber sind wir noch ganz ungewifs. Diese Betrachtungen erhalten durch die Beobachtung eines Engländers, der im indischen Ocean das Wasser in der Tiefe wärmer gefunden haben will, eine Bestätigung, wie auch durch die Beobachtungen in den Polarmeeren.

durch zwei sich nach oben öffnende kreisrunde Ventile geschlossen ist. Beim Hinuntersinken öffnen sich dieselben durch das unten andringende Wasser, und lassen demselben freien Durchfluſs; beim Heraufziehen erfolgt der Druck von oben, die Ventile schlieſsen sich, und man bekommt das Wasser der Region herauf, in der man das Instrument anhielt. Das ist die einfache Idee des Erfinders. Sie gewährt den groſsen Vortheil, daſs man zugleich eine Portion Wasser heraufbekommt zu anderweitiger Bestimmung desselben, als z. B. seinem Salzgehalt nach.

Horner (Reise um die Welt vom Capitain Krusenstern, Th. 3. S. 131.) macht gegen dieses Instrument folgende Einwendungen:

»Die Schwierigkeit, gut schlieſsende Ventile zu machen, und besonders der Umstand, daſs ein Körper von solchem Widerstand und Gewicht nicht leicht ohne Unterbrechung und Stillstand aus einer Tiefe von ein Paar Hundert Faden heraufgezogen werden kann, wozu noch die Schwankungen des Schiffs auf eine unvermeidliche Art beitragen, vermindern das Brauchbare dieses Werkzeugs sehr. Auch wird in dem Zeitraum von 5 — 10 Minut. welche zum Heraufziehen verwandt werden, das eingeschlossene Wasser schwerlich seine ursprüngliche Temperatur unverändert beibehalten, wofern nicht der Cylinder mit Substanzen umgeben ist, welche die Wärme schlecht leiten, was jedoch das Volumen der Maschine auf eine nachtheilige Art vergröſsern würde; und selbst bei der besten Umwicklung und Verschlieſsung wird man immer bloſs Wahrscheinlichkeit statt der Gewiſsheit haben, daſs das Thermometer sich gar nicht geändert habe.« — Hierauf bezeugt er seine Verwunderung, »daſs selbst neuere Naturforscher sich mit diesem unsichern Werkzeuge behelfen konnten, da man so lange im Besitz des Thermometrographen ist, welcher mehr als ein bloſses Spielwerk ist.«

Wir haben hier die eigenen Worte Horner's ausführlich hingesetzt, weil sie wirklich alle Einwendungen

enthalten, die gegen diese Art von Instrumenten gemacht werden können. Das von uns gebrauchte ist der Idee nach dasselbe; wie es aber construirt ist, um die gröfstmögliche Genauigkeit der Resultate zu liefern, das wird am Besten eine ausführliche Beschreibung desselben zeigen, und dadurch wird man auch in den Stand gesetzt zu beurtheilen, in wiefern die Einwendungen Horner's auf dasselbe passen.

Das uns anvertraute Bathometer ist die Erfindung des Hrn. Staatsraths Parrot, und unter seinen Augen verfertigt. Alle Berichtigungen an demselben sind von uns nach seiner Angabe und meist in seinem Beiseyn angestellt worden.

Das Instrument fafst 64 Pfund Wasser zu 14 Unzen Medicinalgewicht. Diese grofse Wassermasse verschafft schon den Vortheil, dafs während des Heraufziehens das Wasser sich nicht so leicht erwärmt, als im Hales'schen kleinen Instrumente, da der Cubikinhalt in schnellerer Proportion zunimmt, als die Oberfläche; es kommt alsdann darauf an, diese Wassermenge so zu umgeben, dafs sie beim Heraufziehen die wenigste Wärme annehme, und sich nicht mit den höheren Wasserschichten vermische.

Die Zeichnung (Taf. I. Fig. 2.) zeigt den Mechanismus des Bathometers, wie er in zwei vollkommen gleichen Exemplaren zu unserer Expedition verfertigt wurde; *aaaa* ist der hohle Raum des Instruments, 16″ hoch und 11″ im Durchmesser (nach Pariser Maafs, wie alle Angaben in gegenwärtiger Abhandlung, wenn es nicht ausdrücklich anders erwähnt wird), welche durch die cylindrische Hülle von der Höhe *h′h′* und dem Durchmesser *hh′* entsteht. Diese Hülle ist von verzinntem sogenannten Arschinenblech, dessen Dicke ¼‴ beträgt, und das 1 Arschin (28″ englisch) im Quadrat grofs ist. Zwei messingene Grundflächen *acca* und *bb* begränzen diesen Raum, und tragen die Klappen *bccb* und *deed*. Beide sind an der eisernen Stange *ff* befestigt, so dafs sie sich

nur zusammen heben oder senken können. Diese Befestigung geschicht durch Löthung der Stangen an die Böden der Klappen *ee* und *bb*, und an die blechernen Kreuzstreifen *cc* und *dd*. Diese Klappen sind conische Schalen, welche in andere Schalen passen, die dadurch entstehen, dafs man die Böden *acca* und *bb* in der Mitte keilförmig ausschneidet und die konischen Wände *bcbc* und *dede* am Rande aufsetzt. Dabei ist zu bemerken, dafs sowohl die Klappen als die Böden, worin sie passen sollen, gegossen sind, jedes aus einem Stück. Das gewalzte Messing verträgt die Schleifung nicht, welche die krummen Flächen erfahren müssen, um gehörig zu schliefsen. Die beiden Klappen sind ungleich, weil die untere durch die Bodenklappe der oberen gehen soll; der kleinere Durchmesser der unteren hat 5″, der der oberen 7″. Die Dreieckchen von Blech bei *h′* und *h* und *a* und *a*, deren vier oben und vier unten angebracht sind, dienen zur Befestigung der Hülsen, in welchen die Klappen liegen, an der Peripherie des Gefäfses durch Löthung.

An der eisernen Stange *ff* ist das Thermometer *gg* eingeschraubt, so dafs dessen Kugel nicht weit von der unteren Klappe zu stehen kommt, weil, wenn eine Erwärmung stattfindet, die kälteste, also die der wahren Temperatur näher stehende Schicht, am tiefsten liegt. Da das Instrument bestimmt war, wo möglich auf 3000 Toisen niederzusinken, so konnte man sich auf die gewöhnlichen Thermometerkugeln von dünnem Glase nicht verlassen. Daher wurden besondere Thermometer verfertigt, deren Kugeln 0‴,5 Glasdicke hatten. Obgleich dadurch die Mittheilung der Wärme etwas verzögert wurde, so hat diefs keinen Einflufs, da das Instrument immer eine Viertelstunde in der Tiefe hing und das Thermometer bereits bedeutend erkältet ankam. Beim Herausziehen und Ablesen der Temperatur gereicht diese Unempfindlichkeit aber eher zum Vortheil als zum Nachtheil.

Um die Stange in verticaler Richtung in der Axe des

Instruments zu erhalten, sind zwei durchlöcherte eiserne Stangen angebracht, die eine unten bei *kk*, die andere steht auf der gezeichneten Ebene senkrecht, und befindet sich oben durch die punktirte Linie *oo* angedeutet, die man 90° gedreht denken mufs.

Der bis jetzt beschriebene Mechanismus bedingt bereits die Möglichkeit einer freien Bewegung der Klappen auf und ab, und ein ganz zeitiges Einschliefsen der Wassermasse *aaaa*. Das wirkliche Oeffnen und Schliefsen geschieht durch nichts anderes, als den Widerstand des Wassers beim Herunterlassen und Heraufziehen. Um nun zu bewirken, dafs es stets zu rechter Zeit und unfehlbar eintreffe, müssen die Klappen gewichtlos seyn. Am einfachsten würde diefs eine an der Stange *ff* angebrachte hohle messingene Kugel bewirken. Allein das Instrument sollte bis auf 3000 Tois. hinuntergehen, und daher einen Widerstand von etwa 600 Atmosphären aushalten, und da zeigt die Rechnung, dafs die Kugel, wenn sie nicht verhältnifsmäfsig grofs und schwer seyn soll, diesen Druck nicht aushalten würde. Denn wenn man 1‴ für die Messingdicke der Kugel annimmt, so giebt die Rechnung den erforderlichen Durchmesser =8‴,5; die halbe Oberfläche also von 113 Quadratzoll müfste auf jeder Seite einen hydrostatischen Druck von 1100 Kubikfufs Quecksilber aushalten, welchem sie nicht widerstehen konnte. Der berechnete Durchmesser =8‴,5 ist der, bei welchem die Kugel sich schwimmend erhalten konnte; um noch das Gewicht der Klappen zu tragen, müfste er noch gröfser seyn. Es ist abzusehen, bei welcher Dicke das Messing Widerstand leisten könnte, da der Durchmesser mit der Metalldicke wachsen mufs, doch so, dafs die Widerstandsfähigkeit wie der Kubus der Dicke, und der wirklich zu leistende Widerstand wie das Quadrat des Durchmessers wächst.

Dagegen kann man ohne alle diese Unbequemlichkeiten die Scheere zu Hülfe nehmen, um die Klappen

zu

zu äquilibriren, und die Berechnung zeigt, dafs wenn die gröfsere Dichtigkeit des Wassers und dessen geringere Temperatur das specifische Gewicht modificirt, der Unterschied, der nur von dem Unterschied der gebrauchten Materien abhängt, mit wenigen hunderten Granen aufgewogen ist. Der Mechanismus ist aus der Figur leicht zu ersehen. An die Stange *ff* ist gleich über dem Stege *rr* bei *f* an jeder Seite ein kleiner Ring gelöthet, in den die Drähte *fn* mit ihren Endringchen fassen. Die andern Enden derselben bewegen sich frei bei *nn* in den Enden der Hebel *ln*, die auf der andern Seite die mit Blei gefüllten messingenen Linsen *pp* tragen. In Fig. 3. Taf. II sind dieselben im Querdurchschnitt gezeichnet. Ein leerer Raum bleibt in jeder derselben offen, um sie mit Schrot zu justiren. Diese Hebel ruhen mit ihren Axen in einer Gabel (Fig. 4. Taf. II.), welche auf dem Stege *rr* angeschraubt ist.

Die Justirung der Gegengewichte geschah im Wasser, worin $\frac{1}{30}$ Salz aufgelöst war, so dafs die Klappen, deren Gewicht $7\frac{1}{2}$ Pfund betrug, sich mit einer Ueberwucht von einer halben Unze schliefsen, die hinreichend ist, um in allen Tiefen bis zu 3000 Toisen den Einflufs der Kälte und ihrer zunehmenden Verdichtung durch den Druck aufzuwägen. Es fragt sich aber, ob der Widerstand des Wassers durch den Fall hinreichend seyn werde, diese Ueberwucht zu überwinden?

Die Fallgeschwindigkeit, wenn der Beharrungszustand eingetreten ist, sey angenommen $=1'$ in der Secunde, so entspricht diefs einem Wasserdruck von beinahe $0'',2$ Höhe. Es ist aber die Basis der unteren Klappe $=38{,}5$ Quadratzoll, also der Druck $=7{,}3$ Kubikzoll Wasser $=4{,}93$ Unzen. Die Erfahrung aber zeigt, dafs dieser Fall, wenn er am Geringsten ist, d. h. in unsern Versuchen, nahe bei 1000 Toisen über $3'$ ausmacht, woraus man leicht sieht, wie grofs die vorhandene Ueberwucht an Kraft zum Oeffnen ist. Der Schlufs geschieht

gleichfalls mit einer hinreichenden Kraft, um allem Zufälligen zu begegnen. Die Erfahrung zeigte, dafs bei 1000 Toisen zwei Mann das Seil mit 1′ 3″ Geschwindigkeit heraufzogen. Die Oberfläche der Klappe ist aber =63,57 Quadratzoll, und der der Geschwindigkeit von 1′ 3″ zukommende Wasserdruck ist beinahe 0″,33 Höhe, also der Druck etwa 21,2 Kubikzoll =14,1 Unzen.

So eingerichtet würde das Spiel der Klappen im Wasser richtig vor sich gehen; allein man würde die Frucht der Arbeit in dem Augenblicke, da das Instrument zu Ende des Versuchs aus dem Wasser tritt, verlieren, weil, so wie die Gewichte *pp* über dem Wasser hervorkommen, die Klappen sich öffnen und das im Instrument enthaltene Wasser in's Meer zurückfliefsen lassen würden. Denn die Gewichte werden um so viel schwerer, als das Gewicht des Wassers beträgt, dessen Stelle sie einnahmen, dahingegen die Klappen und die Stange noch untertauchen, und also nicht an Gewicht zunehmen. Es mufs also für den Augenblick ein Auflegegewicht angebracht werden, das aber unter dem Wasser nicht wirkt. Ein solches ist ein offnes blechernes Gefäfs *ss*, dessen Gewicht als Theil des Gewichtes der Klappen mit in der Justirung begriffen ist. Durch das Hinuntersinken füllt sich dasselbe, und erst beim Herausziehen aus dem Wasser drückt das Gewicht des in ihm enthaltenen Wassers auf die Klappen. Diefs Gefäfs hat die gehörige Gröfse, wenn sein Inhalt um ein Viertel gröfser ist, als die Summe der Volumina der beiden Linsen. Ein messingener Knopf *v* oben an der Stange hält das Gefäfs an derselben fest und bildet so ihr letztes Ende.

Der Bügel, in einem Scharnier, dessen Ebene mit der hier gezeichneten rechtwinklig ist, trägt das Ganze. Daher sind der an dem grofsen Gefäfse angelötheten eisernen Stäbe vier. Zwei derselben tragen den Steg *rr*, und die theils als Handhabe, theils zum Schutz gegen etwanige Stöfse dienenden eisernen Ringe *ww*; die zwei andern tragen einen ähnlichen Steg *oo*, der in der Ebene

des Bügels liegt; er ist der schon oben erwähnte mit der punktirten Linie bezeichnete, der mit dem unteren *kk* dazu dient, die Stange *ff* in verticaler Richtung zu halten und sie sich nicht höher heben zu lassen, bis der Ring *ii* an denselben stöfst. Drei ähnliche eiserne Stangen mit unten angeschraubten messingenen Kugeln dienen dem Instrumente zu Füfsen.

Es gilt endlich, die Temperatur des eingeschlossenen Wassers während des Heraufziehens vor dem Einflufs des oberen wärmeren Wassers so viel wie möglich zu sichern. Luftvolle Räume sind hier nicht anzuwenden, weil der ungeheure Wasserdruck in der Tiefe sie zusammenpressen würde. Man hielt sich daher an den in Parrot's Grundrifs der Physik (Bd. II. S. 30.) zuerst aufgestellten Satz, dafs die Heterogenität der Substanzen den Durchgang der Wärme verzögert. Dieser Satz wird am angeführten Orte durch die beiden Versuche hinlänglich bewiesen, besonders auffallend im zweiten, wo bei sonst ganz gleichen Umständen eine gleiche Portion Wasser, wenn sie über Wasser liegt, bei Erwärmung des Gefäfses schneller an Temperatur steigt, als wenn sie über Quecksilber liegt, obgleich das letztere ein 28 Mal besserer Leiter ist, als das Wasser *). Aus diesem Satze erklärt sich, wie Pelzwerk, Wolle, Strohdächer u. s. w. so gute Wärmehalter sind, weil sie nämlich ihrer Natur nach eine grofse Menge abwechselnder Schichten ihrer Substanz und der Luft der durchdringenden Wärme entgegensetzen.

Hiernach nun wurde die ganze Oberfläche unseres Cylinders und der Klappen mit vier abwechselnden Lagen von dünnem Eisenblech und grobem Tuch, das aber zuvor in fast kochender Mischung von Talg und Wachs durch und durch getränkt war, belegt. Oben und unten

*) Aehnliche Versuche sind in neuerer Zeit auch von Fourier mit seinem Contactthermometer angestellt; man sehe dies. Ann. Bd. 89. S. 341. *P.*

ward Alles an das Gefäfs fest zusammengenäht, mit Leinwand überzogen, und mit Oelfarbe mehrmals überstrichen. Da aber diese Ueberzüge nicht so fest an einander liegen konnten, dafs nicht das Wasser sich dazwischen drängte, so bildete diefs eine neue heterogene Substanz, so dafs die Wärme 17 Durchgänge durch heterogene Substanzen machen mufste, ehe sie das Instrument selbst erreichte.

Das eine Instrument wog in der Luft 84 $\frac{1}{2}$ Pfund, und in Salzwasser von der oben (S. 81.) angegebenen Stärke 45 $\frac{1}{2}$ Pfund. Das andere war um 2 $\frac{1}{2}$ Pfd. leichter.

Der Gebrauch unseres Bathometers ist folgender: Nachdem man dasselbe an das Seil geknüpft hat, wird es seinem natürlichen Fall überlassen bis zu der zu erreichenden Tiefe. Dort bleibt es wo möglich eine halbe Stunde (in unsern Versuchen mufste diese Zeit aber meistens auf eine Viertelstunde reducirt werden, wegen Unbeständigkeit der totalen Windstille). Dann wird es so schnell wie möglich heraufgezogen. Bei der Ankunft des Instruments ist ein blecherner Eimer bereit es zu empfangen; in der Mitte des Bodens hat derselbe eine Erhöhung, auf welche die untere Spitze der Stange stöfst, ehe die Füfse des Instruments den Boden berühren; dadurch öffnen sich die Klappen. Vorher aber müssen erst der Steg *rr* und die Schrauben des andern Stegs *oo* schnell gelöst werden, damit die Klappen sich herausheben lassen. Das Thermometer wird beobachtet, sobald seine Skale sichtbar geworden. Obgleich dasselbe durch das Herausheben an die Luft augenblicklich anfangen wird sich zu erwärmen, so wird diese Erwärmung wiederum compensirt durch die gleichfalls sogleich beginnende Verdunstung des an der Thermometerkugel hängen gebliebenen Wassers; der dadurch entstehende Fehler wird also höchst unbedeutend seyn.

Ehe aber das Instrument zur Reise abgegeben wurde, mufsten vorzüglich zwei Proben mit demselben gemacht werden; die eine, um sich zu versichern, ob die Klap-

pen wirklich wasserdicht schlössen; die zweite, um den Uebergang der Wärme vorläufig kennen zu lernen, und sich zu überzeugen, ob eine sehr bedeutende Correction nöthig sey.

Zum Behuf der ersten Aufgabe wurde das Instrument in ein grofses mit Wasser gefülltes Fafs gesenkt, alsdann herausgehoben, und vier Stunden frei in der Luft aufgehängt. Während dieser vier Stunden verlor es nicht ganz 4 Unzen Wasser, obgleich das Wasser mit seiner ganzen Druckhöhe zum Ausflufs drängte. Das macht also nicht $\frac{1}{224}$ des Ganzen aus. Da nun bei dem Versuche im Meere nur während des Heraufziehens und nur durch die Ungleichheit des specifischen Gewichts ein Verlust möglich ist, so sieht man ein, dafs dort eigentlich kein Verlust stattfinden kann, als derjenige, der durch die Dilatation des in die höhere Temperatur heraufgebrachten Wassers entstehen mufs, und dafs also das Bathometer immer voll von dem aus der gröfsten Tiefe eingenommenen Wassers bleiben mufs.

Für die zweite Probe wurde das obige Fafs mit Wasser von 19°,4 C. (der Temperatur der umgebenden Luft) gefüllt, das Instrument hineingetaucht und mit diesem Wasser in sich herausgenommen. Dann wurden so lange Eisstücke in's Fafs geworfen, bis die Temperatur auf 0°,5 sank, hierauf das Bathometer hineingesenkt, zwei Stunden darin gelassen, herausgenommen und die Temperatur des Wassers darin beobachtet. Sie war 11°,5, während das umgebende Wasser auf 0°,5 erhalten wurde. Der Unterschied ist 7°,9, und würde etwa 3°,9 gewesen seyn, wenn das Bathometer sich in Wasser von gleichförmig von unten nach oben abnehmender Temperatur bewegt hätte, denn die Erkältung geschieht ungefähr im Verhältnifs des Temperaturunterschiedes, wie uns spätere Versuche lehrten.

Somit wäre denn Alles geschehen, was zur Vervollkommnung des Instruments geschehen konnte, und es bleibt

nur noch übrig, das Seil und die Maschine, die zur Hinunterlassung dienen sollte, zu beschreiben.

Wenn man die Aeufserungen der Seeleute über die Schwierigkeit, lange Seile aus dem Wasser zu ziehen, liefst und hört, möchte man verzweifeln, auch nur 1000 Toisen in die Meerestiefe hinabzureichen. Zum Glück liegt der grofse Widerstand, den sie dabei erfahren haben, nicht, wie sie wähnen, in der Reibung des Seils gegen das Wasser, denn sonst würde sich unser Bathometer nicht mit 3' in der Secunde bei 1000 Toisen Tiefe gesenkt haben, da die Reibung für die Bewegung abwärts dieselbe wie für die Bewegung aufwärts seyn mufs. Im ersten Fall wird diese Reibung durch das Gewicht des bewegten Körpers und des Seils selbst überwunden, und diefs letztere ist ein Drittel vom Gewicht des trocknen Seils. Warum sollte sie nicht mit derselben Kraft aufwärts überwunden werden können, um so mehr, als das Heraufziehen nicht leicht mit mehr als 2' Geschwindigkeit geschehen kann? Die Ursache, warum sie es in der That nicht wird, ist die auf Schiffen allgemein übliche Art des Aufziehens von Lasten, nämlich ruckweise, wobei Last und Seil nach jedem Rucke nicht nur still stehen, sondern um etwas zurückfallen, und also bei jedem Zuge nicht nur die Trägheit des Gewichts, des Seils und des durch Reibung aufwärts geschleppten Wassers, sondern auch ein Anfang von entgegengesetzter Bewegung überwunden werden mufs; ein Widerstand, der in manchen Fällen, besonders wenn man sehr rasch aufziehen will, das Zehnfache des natürlichen Widerstandes betragen mag. Die Möglichkeit jede Tiefe im Meere zu erreichen und das Seil, ohne dafs es reifst, heraufzuziehen, beruht also darauf, dafs das Heraufziehen in gleichmäfsiger steter Bewegung geschehe.

Daher wurde das Seil des Bathometers auf eine grofse Spuhle von 2' 2" Länge und 2' Durchmesser im Lichten

aufgewunden. Die Spuhle ruhte mit ihren beiden Zapfen auf einem pafslichen Gestell, welches zwei lange, schräg hinlaufende und über Bord hinausreichende Arme hatte, diese Arme trugen zwischen ihren Enden eine Rolle, über welche das Seil hinabging. Das ganze Gestell bewegte sich um eine verticale Axe und zwei Rollen, um damit nach Belieben die Rolle über Bord hinaus und wieder zurück zu bewegen. Die Spuhle hatte an jedem ihrer Backen eine besondere Vorrichtung zum Halten, an dem einen an der Peripherie eine prismatische Rinne, in die mittelst eines Hebels ein Seil eingedrückt werden konnte, um so durch Friction die Bewegung zu mildern; am andern aber Zähne und einen Haken, um die Bewegung ganz zu hemmen. Zwei Kurbeln, deren Ebenen 108° gegen einander neigten, an den Zapfen der Spuhle angebracht, machten es möglich, einen bis vier Mann zum Aufwinden zu gebrauchen.

Wenn es Tiefen von 3000 Toisen gilt, bis zu welchen unser Instrument eingerichtet war, so darf das Seil nicht dicker und schwerer genommen werden, als nöthig ist, weil man sonst um Raum und Kraft zur Handhabung desselben verlegen ist. Es mufste daher eine Untersuchung über das Gewicht und die Tragkraft der Seile im Wasser angestellt werden, wobei zum Grundsatz angenommen wurde, dafs bei jeder Länge und in jeder denkbaren Station im Heraufziehen des Seiles Tragkraft das Vierfache des zu überwindenden Widerstands ausmachen müsse, damit, wenn das Seil durch den Gebrauch und das häufige Nafswerden etwas von seiner Stärke verloren habe, es noch immer im Verlauf von 3 bis 4 Jahren stark genug bleibe. Es wurden also drei ungetheerte Seile, jedes von 1000 Toisen Länge genommen, deren Stärke dem Gewicht proportionirt war, welches jedes zu tragen hatte, da das erste nur das Instrument und sich selbst, das zweite aufserdem seine eigene Last, und das

dritte wiederum noch die seinige zu tragen hatte. Die Abwägung des Seils zeigt folgende Tafel. Ein 6′ langes Stück von

No. 1.	wog trocken	484 Grm.,	ganz durchnäſst 647,5,	im Wasser 161,5
No. 2.	- -	610	- - - 818,5	- - 204,0
No. 3.	- -	1028	- - - 1379,0	- - 341,5

folglich wog das ganze Seil trocken 316 Pfund, und naſs im Wasser 105 $\frac{1}{3}$ Pfund.

Es ergiebt sich aus diesen Proben, so wie aus mehreren anderen, die angewandt wurden, bis man das schickliche Verhältniſs der Stärke erreichte, daſs ein Seil, welches sich mit Wasser vollgesogen hat, im Wasser nur ein Drittel seines Gewichts im trocknen Zustande hat, und daſs dieses Gewicht im Wasser dem des eingesogenen Wassers gleich geschätzt werden muſs, woraus zu schlieſsen ist, daſs ein trocknes Seil beiläufig das specifische Gewicht des Wassers hat.

Ein hanfenes Seil verkürzt sich bekanntlich durch das Naſswerden, und dehnt sich durch angehängte Gewichte wiederum aus. Diese Veränderung der Länge ist für die Schätzung der erreichten Tiefe sehr wichtig, und muſste also bestimmt werden. Daher wurden Probestücke im trocknen Zustande gemessen, dann mit Wasser vollkommen getränkt, wieder gemessen und endlich mit dem Gewichte behangen, welches das Seil von 200 zu 200 Toisen zu tragen hat. So ergab sich denn, daſs die drei Seile zusammengenommen eine Reckung von 213 $\frac{5}{6}$ Toisen auf eine Länge von 2800 Toisen erfahren, mithin daſs, wenn man 2800 gezählt hat, man in der That eine Tiefe von 3013 $\frac{5}{6}$ Toisen erreichte. Jedoch wurden mehr als 3000 Toisen genommen, damit in dem Falle, daſs das Schiff nicht ganz still stehe, sondern mit dem oberen Wasser getrieben würde, es nicht am Seile fehle, um die ganze verticale Tiefe von 3000 Toisen zu erreichen.

Um aber die Länge des Seils genau zu messen, wurde eine besondere Vorrichtung verfertigt, wodurch das ganze

aus Einem Stücke bestehende Seil über ein sehr genaues Maafs von 6 Toisen gespannt wurde, und zwar No. 1. mit 4 Pfund, No. 2. mit 6 Pfund, und No. 3. mit 8 Pfd., diese Vorrichtung bestand aus einem gleicharmigen Winkelhebel, dessen verticaler Arm das Ende des abzumessenden Stricks fafste, während am horizontalen das spannende Gewicht hing.

Nummern wurden von 10 zu 10 Toisen angenäht, die 100 und 1000 Toisen durch die Farbe der Nummern unterschieden, und die einzelnen Toisen durch durchgezogene Fäden bezeichnet. Um endlich überzeugt zu seyn, dafs das Seil nicht einzelne dünne Stellen enthalte, wurde es in seiner ganzen Länge durch eine Art Proportionalzirkel gezogen, wodurch die Unterschiede der Dicke verzwölffacht an einem Zeiger über einem Maafsstab abgelesen wurden. Mehrere besonders dünne Stellen wurden ausgeschnitten und das Seil wieder zusammengeflochten.

Wenn alle diese Vorsichtsmafsregeln gehörig beachtet werden, so ist einzusehen, dafs die oben (S. 77.) gemachten Einwendungen Horner's gegen diese Art von Instrument bei dem unsrigen wegfallen, und dafs überhaupt bis jetzt kein so vollkommenes existirt habe. Sein erste Einwurf, wegen unvollkommener Schliefsung der Ventile, wird durch den angestellten Versuch hierüber (S. 85.), entkräftet, dessen Resultat nichts zu wünschen übrig läfst. Das unregelmäfsige Heraufziehen findet gleichfalls nicht statt, wie es sonst wohl der Fall war, wegen der S. 86. angeführten Einrichtung des Aufwindens auf eine Spuhle durch Kurbeln. Sein letzter Einwurf, man bekäme die Temperatur nicht sicher, ist allerdings richtig; allein wenn man die in dem Folgenden gezeigte Correction anbringt, so wird auch diese Ungewifsheit unbedeutend und auf jedem Fall geringer, als beim Sixtthermometer, denn sie hängt wenigstens nicht vom Zufall ab, wie bei diesem.

Nur durch genaue Beschreibung aller einzelnen Vorsichtsmafsregeln, die bei Construction unseres Bathome-

ters angewandt wurden, glauben wir uns berechtigt für die nun folgenden wirklichen Versuche auf vollkommenes Vertrauen Anspruch machen zu können, als seyen sie der wahre Ausspruch der Natur.

Bei der nun folgenden Reihe von Versuchen bemerken wir, dafs wir aufser diesen Beobachtungen noch eine Reihe in unserem Tagebuche angeführt finden, die erste von Allen. Allein aus mehreren Gründen haben wir Ursach an ihrer Genauigkeit zu zweifeln, besonders weil uns die Manipulationen beim Heraufziehen über Bord noch nicht recht geläufig waren. Wir mufsten nämlich dabei eine Aenderung vornehmen, da die beiden Arme, die bei unserem Gestell die Rolle tragen, über die das Seil läuft, zu kurz waren, so dafs das Seil nicht mehr am Bauch des Schiffes vorbeikam. Wir zogen es daher über eine Rolle des Raa's des Mittelmastes. Dieses hatte aber durch den weiten Abstand vom Bord manche Schwierigkeit beim Heraufziehen, so dafs wir diese erste Reihe nur als Probeversuch ansehen, und sie daher in der folgenden Tafel nicht anführen.

Zeit der Beobachtung.	Ort der Beobachtung.		Tiefe in Toisen.	Winkel des Seils mit der Verticale.	Angezeigte Temperatur.	Zeit d. Heraufziehens.	Zeit des Hängens.
	Breite N.	Länge W. v. Greenwich.					
10. Oct.	7° 20'	21° 59'	0		25°,8 c.		
1823			500	0°	5 ,0	30'	15'
18. Mai	21 14	196 1	0		26 ,4		
1824			979	25	4 ,6	56	15
			649	10	4 ,9	32	10
			399	0	5 ,1	17	10
			139	10	16 ,7	6	15
8. Febr.	25 6	156 58	0		21 ,5		
1825			179	25	14 ,0	3	2
21. Aug.	11 12	141 58	0		19 ,2		
1825			199	10	5 ,9	10	15
			525	20	3 ,4	25	15

Zeit der Beobachtung.	Ort der Beobachtung. Breite N.	Länge W v. Greenwich.	Tiefe in Toisen.	Winkel des Seils mit der Verticale.	Angezeigte Temperatur.	Zeit d. Heraufziehens.	Zeit des Hängens.
31. Aug. 1825	32° 6'	136° 48'	0		21°,45C.		
			89	10°	13 ,54	4'	15'
			229	25	7 ,06	8	15
			479	25	4 ,75	15	15
			579	10	3 ,56	19	15
6. März 1826	32 20	42 30	0		20 ,86		
			969	5 10'	3 ,92	50	15
24. März 1826	45 53	15 17	0		14 ,64		
			192	0	10 ,56	9	15
			383	0	10 ,26	13	8

Nur der erste Versuch wurde mit dem Instrumente No. 1. angestellt, zu allen übrigen diente das No. 2.

In dieser Tafel ist Alles so gegeben, wie es sich unmittelbar durch die Anschauung bei dem Versuch erwies; nur in der sechsten Columne sind die Temperaturen bereits nach einer Correctionsliste berichtigt. Diese Correctionsliste ist nach Vergleichung mit einem Thermometer für die übrigen verfertigt, dieses eine aber durch Abtrennung und allmäliges Fortrücken eines Quecksilbersäulchens berichtigt.

Die nächste Correction, welcher die obige Tafel bedarf, betrifft die Tiefen an und für sich, in wiefern dieselben durch die Reckung des Seils und den Winkel, den dasselbe beim Hängen in der beabsichtigten Tiefe mit der Verticalen machte, modificirt werden.

Was zunächst die Reckung betrifft, so mufs sie nach voraus gegangenen Versuchen über diesen Gegenstand bestimmt werden.

Dabei müssen wir zuerst bemerken, dafs wir während der Reise eine Veränderung mit dem Seil vornahmen. Als wir nämlich nach unserm ersten Versuche der obigen Tafel auf 500 Toisen den Bathometer auf 1000 Toisen hinabliefsen, trieb das Schiff nach der Seite hin,

wo das Instrument hing, so dafs in Kurzem das Seil unter dem Kiel desselben hinwegging; zugleich nöthigte ein herannahender ziemlich andauernder Wind zum schnellen Heraufziehen, und so geschah es, dafs das Seil rifs, und wir also dieses Instrument einbüfsten, dadurch gingen 1000 Toisen Strick zugleich mit verloren. Dabei sahen wir ein, dafs die ganze Reihe von Versuchen schwerlich in einer Windstille würde angestellt werden können, da dieselbe selten so anhaltend ist, dafs einem mehr Zeit als zu fünf Versuchen hinter einander bleibt, wenn man sie nicht absichtlich aufsucht; da aber bei unserer Reise der wissenschaftliche nicht der Hauptzweck war, so suchte Hr. v. Kotzebue denselben vielmehr so schnell als möglich zu entkommen. Wir nahmen daher auch noch das Uebrige des Strickes 1 und 2 ab, und machten die folgenden Versuche nur mit den 1000 Toisen des dicksten Stricks No. 3., mit dem Vorbehalt, wenn wir an einem Ort diese 1000 Toisen erreicht hätten, von dem zweiten mitgenommenen Seile die übrigen 2000 Tois. anzuknüpfen, und so weiter fortzufahren, wenn nämlich die Windstille es erlaubte; ein Fall, der während unserer Reise übrigens nie eintrat. So reichen unsere Versuche nur bis 1000 Toisen, und sie sind alle mit der dicksten Sorte des Stricks angestellt.

Die Versuche in Dorpat über die Reckung des Seils sind aber für alle drei Sorten gemacht, und der dritte Strick ist also für unsern wirklichen Versuch auf dem Meere mit zu grofsem Gewicht beschwert, nämlich mit dem ganzen Gewicht der zwei dünnern Sorten des Seils No. 1. und 2. Wir müssen daher sehen, wie wir die wirklich stattgefundene Reckung aus den Dorpater Versuchen herleiten, zu welchem Ende wir sie zuerst hieher setzen. Jede neue Reckung bei denselben wurde nach einer halben Stunde gemessen.

3 Pariser Fufs des Stricks beschwert mit

103 Pf. $8\frac{7}{8}$ Unz.	+ 5 Pf.	$1\frac{1}{8}$ Unz.	reckten sich um	3″
				Differ. = 6‴
103 - $8\frac{7}{8}$ -	+ 15 -	$3\frac{3}{8}$	- - - -	3″ 6‴
				Differ. = 3‴
103 - $8\frac{7}{8}$ -	+ 25 -	$5\frac{5}{8}$	- - - -	3″ 9‴,5
				Differ. = 3‴,5
103 - $8\frac{7}{8}$ -	+ 35 -	$7\frac{7}{8}$	- - - -	4″ 0‴,5
				Differ. = 3‴
103 - $8\frac{7}{8}$ -	+ 45 -	$10\frac{1}{8}$	- - - -	4″ 3‴,5
				Differ. = 1‴
103 - $8\frac{7}{8}$ -	+ 40 -	$10\frac{5}{8}$	- - - -	4″ 4‴,5.

Diese Versuche sind so zu verstehen: 103 Pfund $8\frac{7}{8}$ Unzen sind das angehängte Gewicht, und nun ist die Reckung von 200 zu 200 Toisen betrachtet. Für die ersten 200 Toisen mufste daher zu dem Anhängegewicht noch das halbe Gewicht der 200 Toisen selbst kommen, denn das Seil trägt sich ja selbst auch, jedoch so, dafs die obere Hälfte durch mehr als sein halbes Gewicht, die untere durch eben so viel weniger, das ganze Seil durch sein halbes Gewicht gereckt wird; man mufs also zum Anhängegewicht noch das halbe Gewicht von 200 Tois. = 5 Pfund $1\frac{1}{8}$ Unz. hinzu addiren (natürlich ist hier immer vom Gewicht des Stricks im Wasser die Rede). Die zweiten 200 Toisen werden gereckt, erstlich durch das Anhängegewicht = 103 Pfund $8\frac{1}{8}$ Unzen, zweitens durch die ersten 200 Toisen, und drittens durch die Hälfte ihres eigenen Gewichts, also zusammen durch das Anhängegewicht und dreimal das halbe Gewicht von 200 Toisen, d. h. durch 103 Pfund $8\frac{7}{8}$ Unzen + 15 Pfund $3\frac{3}{8}$ Unz. So geht es immer fort, bis auf die letzte Anzahl von Toisen in obiger Tabelle; dort enthält das Seil nämlich nicht mehr 200 Toisen, sondern nur 120. Es wird daher gereckt durch das Anhängegewicht, durch das Gewicht von 1000 Toisen, und durch sein halbes Gewicht, d. h. durch 103 Pfund $8\frac{7}{8}$ Unzen + 45 Pfd $10\frac{1}{8}$ Unzen + 3 Pfd.

So sind die vor der Reise angestellten Versuche

Wir wollen sehen, wie wir für unsern Fall die Reckung ableiten. Betrachtet man die obige Tabelle von Versuchen und nimmt den ersten und letzten aus, so sieht man, dafs die Reckung für jede neue 10 Pfund 2¼ Unzen gleich ist, so weit die Genauigkeit solcher Versuche überhaupt gehen kann. Beim letzten Versuche sind nur 3 Pfund hinzugekommen; wären es 10 Pfund 2¼ Unzen, so gäbe die Proportion die Reckung =3,4, also ebenfalls nicht abweichend; nur für die ersten 200 Toisen beträgt die Reckung fast das Doppelte. Betrachtet man diefs grofse Resultat als irgend ein Versehen der Beobachtung (was um so eher geschehen kann, da nach ganz ähnlichen Versuchen die übrigen zwei Stricksorten keinen solchen Sprung im ersten Glied der Reihe machen), vielleicht auch bei der ursprünglichen Abmessung der sechs Fufs, und nimmt das Mittel aus den vier letzten Unterschieden, der letzte ebenfalls auf 10 Pfund 2¼ Unzen gebracht, so findet man für die Zunahme des Gewichts von diesen 10 Pfund 2¼ Unzen eine mittlere Zunahme der Reckung =3‴,23. Setzt man ferner, dieses Gesetz habe von Anfang an stattgefunden, um zu sehen, wie viel angehängtes Gewicht einer Reckung von 3″ entspräche, so hat man die Proportion:

10 Pfund 2¼ Unzen oder 10,19 : 3‴,23 = x : 36‴,

folglich:

$$x = \frac{366,84}{3,23} = 113,6 \text{ Pfund.}$$

Also 113,6 Pfund sind nöthig, um die Reckung von 3″ hervorzubringen, statt dafs die Beobachtung 108,8 Pfd. gab, ein für diese Art von Versuchen nicht bedeutender Fehler; denn um 108,8 als nöthiges Anhängegewicht zu haben, müfste die mittlere Reckung für 10,19 Pfund statt 3‴,23 seyn 3‴,37, also nur um 0‴,14 verschieden; ein Fehler, für den man bei der Abmessung der Reckung schwerlich bürgen kann.

Man kann also für diesen Strick No. 3. das Gesetz

als richtig annehmen, dafs die Reckungen den angehängten Gewichten proportional sind, was an S'Gravesand's Gesetz über die Ausdehnung elastischer Saiten durch angehängte Gewichte erinnert (vergl. Biot, *Traité de phys. T. I. p.* 479.). Eine Bestätigung dieses Gesetzes für unser Seil findet sich in einem Versuche, der noch in Dorpat mit demselben angestellt wurde. Es bewirkte nämlich ein Gewicht von 177 Pfund eine Reckung von 4",8"'. Nach unserem Gesetze hat man durch die Reckung für 177 Pfund die Proportion:

$$108{,}78 : 177 = 36 : x,$$

also $x = 4'' \, 8''' ,7$. Die Rechnung und Beobachtung sind also nur um 0"'7 verschieden.

Die Berechnung der Reckung des Seils für unsere obige (S. 90.) Reihe von Versuchen wird also ganz einfach folgende seyn.

Als beständiges Gewicht mufs man betrachten: 1) das Gewicht des Instruments im Wasser =45 Pfund 9,5 Unzen; 2) müssen davon abgezogen werden 8 Pfund, durch welche das Seil beim Abmessen der Toisen gespannt war, denn diese 8 Pfund vom Gewicht des Instruments müssen dazu dienen, den Toisen ihre wirkliche Länge, die sie auf dem Maafsstabe hatten, wieder zu geben; 3) müssen hinzu addirt werden 19 Toisen eines dickeren Strikkes, der ganz unten angebunden war, um, wenn das Instrument mit Wasser gefüllt aus der Oberfläche sich heraushebt, die gehörige Stärke des Seils zu haben, dieses Gewicht zu tragen; das Gewicht dieser 19 Tois. im Wasser ist 1 Pfd. Das ganze beständige Anhängegewicht ist also 38 Pfund $9\frac{1}{8}$ Unzen =38,8 Pfund. Hiezu müssen immer noch die halben Gewichte des hinuntergelassenen Seils addirt werden, wie bereits oben erörtert worden. Dazu dient die Angabe, dafs 1 Toise unseres Stricks im Wasser 0,05082 Pfund wiegt. Bei unserer Tafel von Versuchen müssen wir zuerst von den dort angegebenen Tiefen die 19 Toisen dicken Stricks abziehen, für die

die Reckung, als unbedeutend, vernachlässigt werden kann, und dann für die übrigen Toisen die Reckung berechnen. Nennt man diese bereits um 19 Toisen verringerte Länge des herabgelassenen Seils $= n$, und das ganze angehängte Gewicht, das halbe Gewicht des Seils mitgerechnet, $= N$, so hat man für 3 Fuſs Länge die dem Gewichte N zugehörige Reckung nach der Proportion:

$$108{,}78 : N = 3 : x,$$

wonach die Reckung $x = \frac{3N}{108{,}78}$ in Zollen gegeben ist.

Für eine Toise ist also die Reckung $= \frac{6N}{108{,}78}$, folglich für n Toisen $= \frac{6nN}{108{,}78}$ Zoll oder $\frac{nN}{108{,}78 \times 12}$ Toisen; folglich die ganze Länge des hinuntergelassenen Seils $= n + 19 + \frac{nN}{108{,}78 \times 12}$. Alles in Toisen.

Es bleibt uns noch übrig, die Correction der Tiefen in Rücksicht auf den Winkel, den das Seil mit der Verticalen kurz vor dem Heraufziehen aus der gröſsten Tiefe macht, zu bestimmen; wir sagen kurz vor dem Heraufziehen, denn das Instrument ward alsdann nochmals etwas gehoben und wieder hinabgelassen, so daſs es sich noch ganz zuletzt mit neuem Wasser aus jener Tiefe füllte. Dieser Winkel konnte nur durch's Augenmaaſs geschätzt werden, und man suchte dadurch so viel Genauigkeit als möglich zu erreichen, daſs er von mehreren Personen auf dem Schiffe geschätzt und aus allen Schätzungen das Mittel genommen wurde; übrigens waren dieselben nie um 5^{0} verschieden, und man kann daher wohl annehmen, daſs das Mittel nicht mehr als höchstens $2^{0}\frac{1}{2}$ von der Wahrheit abweiche. Die Richtung des Seils im Wasser müssen wir als geradlinig ansehen, denn die krumme Linie, die es vielleicht bildet, läſst sich nicht berechnen, weil das Schiff nicht eine bestimmte progressive Bewegung hatte, sondern bald hieher, bald dorthin durch die

Wel-

Wellen schwankte, so daſs der Winkel bald zu-, bald wieder abnahm, und oft auf die entgegengesetzte Seite der Verticalen überging; die krumme Linie muſste also nothwendig sehr variabel seyn.

Nehmen wir also die Richtung des Seils als geradlinig an, so ist die Correction leicht; man muſs die herabgelassene Länge mit dem Cosinus des Winkels, den wir α nennen wollen, multipliciren; das giebt die wahre Tiefe in Toisen:

$$=\left(n+19+\frac{Nn}{108{,}78\times 12}\right)\cos\alpha.$$

Um in der Genauigkeit so weit als möglich zu gehen, müssen wir noch auf einen Umstand Rücksicht nehmen, oder wenigstens zeigen, daſs der dadurch entstehende Fehler unbedeutend ist. Es ist nämlich die Frage: Wie tief muſs das Instrument sinken, um das in ihm enthaltene Wasser vollkommen zu erneuen? Die Antwort ergiebt sich leicht durch die folgende Rechnung. Wir nennen den Halbmesser des innern hohlen Raums a, seine Höhe h, den untern Halbmesser der untern Klappe r, das Stück, um welches sie sich hebt m. Die Peripherie der untern Seite der untern Klappe ist $=2r\pi$; der Flächeninhalt der geringsten Oeffnung, durch die das Wasser strömen muſs, also $2r\pi m$ seyn. Durch diese Oeffnung muſs der ganze Kubikinhalt des im Instrumente enthaltenen Wassers hindurchflieſsen. Dieser Kubikinhalt ist $=a^2\pi h$; es fragt sich nun, wie tief das Instrument sinken müsse, damit das durch $2r\pi m$ geströmte Wasser diesem Kubikinhalte gleich sey. Nennen wir diese Tiefe $=x$, so haben wir die Gleichung:

$$2r\pi m x=a^2\pi h,\ \text{also}\ x=\frac{a^2 h}{2rm}.$$

Für unser Instrument haben wir in englischen Zollen $a=5'',7$; $h=16'',48$; $r=2'',6$ und $m=1'',72$; folglich wird

$$x = \frac{32,49 \cdot 16,48}{5,2 \cdot 1,72} = 59'',9.$$

Folglich, wenn wir den 0″,1 für unbedeutend ansehen, muſs unser Instrument 5 Fuſs engl. =4,7 Par. F. sinken, um das Wasser in sich vollkommen zu erneuen. Da nun die Höhe des Instruments, von der untern Klappe bis zum Bügel, bei der angezeigten Länge des Seils nicht mitgerechnet ist, und diese Höhe = 3′ ist, so sinkt es schon um so viel tiefer, als die angezeigten Toisen; es fehlen also nur noch 1,7, um das Wasser im Instrument vollkommen zu erneuen, und um diese Tiefe müſste man es noch sinken lassen, eine für unsere Versuche gänzlich zu vernachlässigende Vorsicht, da die Unsicherheit durch die Wellen an der Meeresfläche, wodurch die letzte Marke bald über, bald unter dem Wasser steht, gröſser ist.

Wir gehen jetzt zu der wichtigsten aller Correctionen über, nämlich zu der für das allmälige Erwärmen des heraufgeholten Wassers während des Durchgangs durch die oberen wärmeren Schichten. Dazu benutzen wir die in Biot *Traité de physique* (*T. IV. p.* 620.) angegebene Formel für die Erkältung oder Erwärmung der Körper in umgebenden Mitteln, die von niederer oder höherer Temperatur als die Körper selbst sind. Diese Formel hat folgenden Ausdruck:

$$Log. T = Log. T_0 - at \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (A)$$

T bezeichnet den Temperaturunterschied des Mittels und des sich erwärmenden oder erkältenden Körpers nach einer gewissen Zeit t, in der der Körper sich in dem Mittel befunden hat; T_0 bedeutet denselben Unterschied vor dem Versuche, und a einen von der Leitungsfähigkeit der Substanzen abhängigen Coëfficienten, der durch Versuche ausgemittelt werden muſs. Bei Biot heiſst er $\frac{M}{\alpha}$, wo M der Modul der gemeinen Logarithmen ist; allein da er durch Versuche bestimmt wird, so kann man ihn

mit Einem Buchstaben bezeichnen, wo dann die Division durch M bereits geschehen ist.

Da bei unseren Versuchen auf dem Meere der sich erwärmende Körper in dem erwärmenden Mittel nicht ruhig hängt, sondern mit einer gröfseren oder geringeren Geschwindigkeit in ihm fortbewegt wird, und da ein im Wasser bewegter Körper sich schneller erwärmt, als ein ruhender, so sieht man, dafs der Coëfficient a mit der Geschwindigkeit des Heraufziehens variirt, oder eine Function dieser Geschwindigkeit c ist. Wir setzen daher den Coëfficienten a im Allgemeinen:

$$a = \alpha + bc + dc^2 + fc^3 + \ldots$$

Begnügen wir uns mit der dritten Potenz von c, so gehören vier Versuche bei verschiedenen Geschwindigkeiten dazu, die Coëfficienten a, b, d und f zu bestimmen. Für $c = o$ wird $a = \alpha$. Hat man also einen Versuch in stillem Wasser und bei ruhig hängendem Instrument gemacht, und hat den Coëfficienten aus der Formel (A) bestimmt, so ist dieser $= \alpha$. Man kann also α als bekannte Gröfse annehmen und braucht nur noch drei Versuche für verschiedene Geschwindigkeiten, um die drei übrigen Coëfficienten zu bestimmen. Nennt man die aus der Formel (A) gefundenen Coëfficienten a', a'', a''' und die entsprechenden Geschwindigkeiten c', c'', c''', so hat man also:

$$a' = \alpha + bc' + dc'^2 + fc'^3$$
$$a'' = \alpha + bc'' + dc''^2 + fc''^3$$
$$a''' = \alpha + bc''' + dc'''^2 + fc'''^3.$$

Zuerst mufste nun α bestimmt werden. Zu diesem Behufe wurden zwei Versuche im Teiche des ersten Landkadettencorps angestellt. Es wurde im Winter ein Loch von etwa 3 Fufs im Quadrat in Eis gehauen; das dadurch befreite Wasser zeigte in der Tiefe, in welcher das Instrument hing, etwa $1\frac{1}{2}$ Fufs unter der Oberfläche, $0°,7$. In dieses Wasser ward nun das mit wärmerem Wasser gefüllte Instrument hineingesenkt, und nach einer genau beobachteten Zeit wieder herausgezogen.

Die Resultate waren folgende: das Instrument ward
gefüllt mit Wasser von 9°,4 um 11^h 23' ¼ } Temp. d. äufseren
herausgezogen - - 8 ,1 - 12 14 ¼ } Wassers = +0,7
also die Erkältung = 1°,3 in 0^h 51'.

Wir haben also in unserer allgemeinen Formel (A) $T_0 = 8{,}7$; $T = 7{,}4$; $t = 51$, folglich den Coëfficienten $\alpha = 0{,}001378$.

Das Instrument ward
gefüllt mit Wasser v. 17°,05 um 12^h 45' } Temp. d. äufseren
herausgezogen - - 13 ,8 - 1 36 } Wass. = +0°,7
also die Erkältung = 3°,25 in 0 51'.

Hier ist $T_0 = 16{,}35$; $T = 13{,}1$; $t = 51$, folglich $\alpha = 0{,}001861$. Nimmt man das Mittel aus beiden Coëfficienten, so hat man also das bekannte $\alpha = 0{,}001623$ (S. 99.).

Da wir für die noch übrigen Versuche die bedeutende Tiefe nicht haben konnten, wie bei denen auf offnem Meere, so wurden sie so abgeändert, dafs das Instrument ruhig hing im Wasser, das mit verschiedener Geschwindigkeit vorbeiflofs, und zwar hing es liegend mit dem oberen Ende gegen den Strom, so dafs derselbe es von oben nach unten umflofs, ganz wie in dem Meere beim Heraufziehen. Es ist offenbar dasselbe, ob das Wasser ruht und das Instrument sich bewegt, oder umgekehrt, ob jenes stille steht, und das Instrument mit derselben Geschwindigkeit darin fortbewegt wird. Die Hauptsache, worauf es ankommt, ist die schnellere oder langsamere Abwechslung der durch Berührung des Instruments schon erwärmten Schichten mit frischen, noch nicht erwärmten, und diese Abwechslung ist in beiden Fällen dieselbe. Da ferner das Flufswasser ohnehin eine niedrige Temperatur hat, so war es schwer, ja unmöglich, das Instrument mit bedeutend kälterem Wasser zu füllen; wir liefsen daher wärmeres Wasser im Instrument sich im kälteren Flufs erkälten, statt dafs es sich beim Heraufzie-

hen im Meere erwärmt; das Resultat mufs ja in beiden Fällen dasselbe seyn.

Um die erforderlichen Unterschiede in der Geschwindigkeit zu erlangen, wurden die Versuche in der Mitte der Newa, näher zum Ufer, und endlich der dritte im Winter in einem in Eis gehauenen Kanal angestellt. Bei dem letzteren ward der Strom noch durch Adhäsion am Eise bedeutend geschwächt. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Stroms diente ein aus Tannenholz verfertigter vierseitiger Schwimmer, 2″ im Quadrat breit und 2′ 10″ lang und unten mit Blei beschwert, so dafs er senkrecht im Wasser schwamm und 5″,5 über dasselbe hervorragte. Der beim Schwimmer untergetauchte Theil war also 2′ 4‴,5 lang, und man bekommt, wenn man den Stab mit dem Strome hinabgehen läfst, und die Zeit beobachtet, die er auf eine bestimmte Strecke braucht, die mittlere Geschwindigkeit des Stroms von 2′ 4‴,5 Tiefe. In der Mitte dieses Stroms, also bei 1′ 2″,25 unter der Oberfläche, lag nun bei den Versuchen die Axe des Instruments. Bei den Versuchen auf dem Eise hing das Instrument in seiner liegenden Stellung an zwei quer über den Kanal gelegten Stangen; in der offnen Newa aber ragten diese Stangen an der Seite eines grofsen Boots etwa einem Faden über den Bord hinaus, und der Bathometer hing an dem äufsersten Ende desselben. Das Boot selbst ward bei der beabsichtigten Entfernung vom Ufer vor Anker gelegt, und die vom Schwimmer durchlaufene Strecke an einer Schnur abgemessen, die durch kleine an derselben befestigte Hölzchen schwimmend erhalten und vom Strom in gerader Richtung herunter getrieben wurde. Am unteren Ende ward ein zweites kleineres Boot an der Schnur befestigt, um dieselbe besser anzuziehen, und dort stand ein zweiter Beobachter. Die Schnur ward zwischen zwei Zeichen abgemessen; der Beobachter im oberen Boote beobachtet die Zeit, wenn der Schwimmer am ersten, der im unteren Boote, wenn er

am zweiten Zeichen ankam, und daraus ergab sich die Geschwindigkeit. Auf dem Eise geschah die Bestimmung der durchlaufenen Strecke unmittelbar am Rande des Kanals mit der Meſskette. Die unten bei Aufzählung der Versuche angegebene Geschwindigkeit ist immer das Mittel aus 5 bis 8 Versuchen. Leider war der Strom der Newa selbst in der Mitte nur um ein Unbedeutendes stärker als 2′ in der Secunde, und wir muſsten uns hiermit als dem Maximum begnügen.

Aus diesen Versuchen, die übrigens auf gleiche Weise wie die schon erwähnten angestellt wurden (das Original enthält die Details von sechs solchen Versuchen *P.*), ergab sich der Coëfficient, der, für stilles Wasser, =0,001623 ist, für einen Strom

von 0′,268 Geschwindigkeit in 1′ = 0,002819
- 1,245 - - = 0,003790
- 2,004 - - = 0,003807

Hiedurch erhalten die Coëfficienten der Formel: $a = a + bc + ac^2 + fc^3$ folgende Werthe: $a = +0{,}001623$; $b = +0{,}0055803$; $d = -0{,}0044675$; $f = +0{,}001111$, und jene Formel wird also:

$$a = 0{,}001623 + 0{,}0055803 . c - 0{,}0044675 . c^2 + 0{,}001111 . c^3$$

Diese Formel gilt aber nur zwischen 0 und 2 Fuſs Geschwindigkeit; wir konnten auf der Newa keine gröſsere Geschwindigkeit auftreiben. Bei unseren Versuchen auf dem Meere war aber die Geschwindigkeit des Heraufziehens immer über 2 Fuſs und meist auch über 3 Fuſs. Für 3 Fuſs gäbe unsere Formel $a = 0{,}008154$, welches offenbar zu viel ist. Wir können also diese Formel bei unseren Versuchen nicht brauchen.

Zum Glück ergiebt sich aber schon aus den gefundenen Werthen der Coëfficienten, daſs wir eine solche Formel zur Berechnung unserer Versuche nicht nöthig haben, denn wir sehen aus diesen, daſs der Unterschied der Coëfficienten von 1′,245 und 2′,004 Geschwindigkeit so unbedeutend ist (nur 0,000017), daſs man ihn mit

vollem Rechte für einen Fehler der Beobachtung ansehen kann. Es entspricht nämlich dieser Unterschied einem Unterschiede der Erkältung von 0°,01, einer an unserem Thermometer unschätzbaren Gröfse. Da nun aber der Coëfficient von 1',240 bis 2',004 Geschwindigkeit gar nicht oder wenigstens für uns um eine unbestimmbar kleine Gröfse variirt, so wird dieses um so mehr von 2' bis 3' und 3' bis 4' Geschwindigkeit stattfinden, und wir haben also den Satz durch die Erfahrung gefunden, dafs der Coëfficient a unserer allgemeinen Formel (A) für alle Geschwindigkeiten des Stroms über 1,245 als gleich anzusehen ist. Da nun bei unseren Versuchen auf dem Meere die Geschwindigkeit des Heraufziehens immer mehr als 4' in der Secunde betrug, so ist unser Coëfficient, als Function der Geschwindigkeit betrachtet, immer derselbe.

Es bleibt uns noch übrig, unsere Formel (A) in Rücksicht auf die Zeit t zu prüfen. Zu dem Ende ward wiederum in der Newa das Instrument mit heifserem Wasser gefüllt und bei ungefähr gleichem anfänglichen Temperaturunterschiede T_0 verschiedene Zeiten lang in dem erkältenden Strome gelassen. So ergaben sich folgende Resultate, bei einer Temperatur des äufseren Wassers $=11°,3$.

Für die Dauer	war T_0	und T	also a
von 10'	- 13,29	- 11,89	- 0,004834
- 20	- 13,45	- 11,00	- 0,004366
- 30	- 13,4	- 10,15	- 0,004021
- 40	- 12,76	- 8,96	- 0,003838
- 50	- 13,43	- 8,63	- 0,003841
- 60	- 13,28	- 7,83	- 0,003824.

Hieraus ersieht man, dafs der Coëfficient a sich allerdings mit der Zeit des Erwärmens ändert, und dafs daher unsere Formel $Log.\ T_0 = Log.\ T - at$ nicht ohne Weiteres bei der Correction unserer Versuche anwendbar ist. Da a mit t variirt, also eine Function von t ist, so versuchten wir zuerst, statt a die Formel $a + bt$ zu

setzen; wir fanden alsdann nach der Methode der kleinsten Quadrate bei Bestimmung der Coëfficienten α und b

$$a = 0{,}004775 - 0{,}0000168\, t.$$

Da diese Formel indeſs noch zu groſse Abweichungen der Rechnung und Beobachtung zu geben schien, so versuchten wir $a = \alpha + bt + ct^2$ zu setzen, und fanden wieder mit Anwendung der Methode der kleinsten Quadrat-Summen:

$$a = 0{,}0033667 + 0{,}000088159\, t = 0{,}000001538\, t^2.$$

Die Summe der Quadrate der Fehler ist hier aber noch um vieles gröſser, als bei der Formel $a = \alpha + bt$; wir können also nach der Formel $a = \alpha + bt + ct^2$ das Gesetz der Abnahme der Coëfficienten für die Zunahme der Zeiten nicht genau finden.

Wie dieses Gesetz auch seyn möge, so werden wir doch um etwas sehr Unbedeutendes fehlen, wenn wir zwischen jeden 10° die einzelnen Grade nach der Formel $a = \alpha + bt$ interpoliren, indem wir die Coëfficienten x und b für die jedesmaligen zwischenliegenden Grade bestimmen, z. B. für die zwischen 10° und 20° aus den Beobachtungen bei 10° und 20°, für die zwischen 20° und 30° und denen bei 20° und 30°. Mit Uebergehung der Beobachtung bei 50′, die wahrscheinlich einen kleinen Fehler einschlieſst, haben wir auf diese Weise als Interpolationsformel:

zwischen	0	und	20	Minut.	$a = 0{,}005302 - 0{,}0000468\,.\,t$
-	20	-	30	-	$a = 0{,}005056 - 0{,}0000345\,.\,t$
-	30	-	40	-	$a = 0{,}004570 - 0{,}0000183\,.\,t$
-	40	-	60	-	$a = 0{,}003866 - 0{,}0000007\,.\,t$

und aus diesen Formeln berechneten wir eine Tafel, die von 1° bis 60° für jeden einzelnen Grad das zugehörige a enthielt.

Bei unseren Versuchen auf dem Meere ward das Instrument nicht immer in gleichmäſsiger Temperatur fortbewegt, sondern es durchlief allmälig alle Temperaturen von unten bis oben. So lange wir das Gesetz der Ab-

nahme der Temperaturen des Meeres mit der Zunahme der Tiefen nicht kennen, nehmen wir für jede Reihe von Beobachtungen diese Abnahme innerhalb jeder Station in arithmetischer Progression an, und betrachten die Sache so, als habe sich das Instrument während der Zeit des Heraufziehens in der mittleren Temperatur bewegt. Nennt man nun x den Temperaturunterschied zwischen oben und in der Mitte der Station, τ aber die Temperatur, wie sie in dem Instrumente ist, wenn es oben bei der Station ankommt, ϑ die Temperatur des Meeres dort oben, so hat man die mittlere Temperatur der Station $= \vartheta - x$ und den Temperaturunterschied nach der Erwärmung zwischen dem Wasser des Instruments und dem, in welchem es sich erwärmt $= \vartheta - x - \tau$, folglich nach unserer allgemeinen Gleichung (A):

$$Log.(\vartheta - x - \tau) = Log.\, x - at$$

und hieraus ergiebt:

$$x = \frac{10^{at}(\vartheta - \tau)}{1 + 10^{at}},$$

wo a aus der erwähnten Correctionstabelle entlehnt wird*).

Nach Anbringung aller dieser Correctionen werden nun die Resultate der auf S. 90. mitgetheilten Tafel, nach den geographischen Breiten geordnet, folgende:

*) Diese Tafel und ein ausführliches Beispiel der Anwendung der Correctionsformel sind hier der Raumersparung wegen fortgeblieben. *P.*

N. Breite.	W. Länge v. Greenwich.	Tiefe in Toisen.	Corrigirte Temperatur.	Bemerkungen.
7° 20′	21° 59′	0	25,80	Oct. 1823
		539	2,20	Atlant. Ocean
21 14	196 1	0	26,40	Mai 1824
		140,7	16,36	Südsee
		413,0	3,18	
		665,1	2,92	
		914,9	2,44	
25 6	156 58	0	21,50	Febr. 1825
		167	14,00	Südsee
32 6	136 48	0	21,45	August 1825
		89,8	13,35	Südsee
		214,0	6,51	
		450,2	3,75	
		592,6	2,21	
32 20	42 30	0	20,86	Mai 1826 *)
		1014,8	2,24	Atlant. Ocean
41 12	141 58	0	19,2	August 1825
		205,0	5,16	Südsee
		512,1	2,14	
45 53	15 17	0	14,64	Mai 1826
		197,7	10,36	Atlant. Ocean
		396,4	9,95	

*) Für die Beobachtung bei 32° 20′ N.B. auf 1014,8 T. wäre offenbar, wenn die Correction auf die frühere Art angestellt und die mittlere Temperatur zwischen oben und unten als Temperatur des erwärmenden Mittels angesehen würde, eine zu grofse Correction gefunden worden, wie wir aus den früheren Beobachtungen, die aus mehreren Stationen bestanden, ersehen können. Wir stellten daher die Correction auf die Weise an, dafs wir bei den Beobachtungen von 21° 14′ Br. die letzte herausnahmen, und nach unserer allgemeinen Formel (S. 98.) berechneten, wie viel Zeit erfordert werde zu der gefundenen Ergänzung 2,16, wenn man diese, als in der mittleren Temperatur von oben und unten geschehen, betrachtet. Auf diese Weise ergab sich uns sogleich das Glied in jener Formel $\alpha t = 0{,}08707$, und wir hatten daher für gegenwärtigen Fall:

$$x = \frac{10^{0{,}08707} \cdot 16{,}94}{1 + 10^{0{,}08707}} = 9{,}31,$$

folglich den Unterschied von oben und unten 10,62, und die

Aus dieser Tafel lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Temperatur des Weltmeers nimmt, von 45° N. bis zum Aequator, bis auf 1000 Toisen beständig ab. Tiefen von mehr als 1000 Toisen sind noch nicht untersucht.

2) Die Abnahme der Temperatur geschieht anfangs schleunig, wird immer langsamer und zuletz fast unmerklich.

3) Der Punkt, wo die Abnahme unmerklich zu werden anfängt, scheint mit der gröfseren Breite höher heraufzurücken. Bei 41° und 32° Breite liegt er zwischen 200 und 300 Toisen, bei 21° bei 400 Toisen. Bei 45° und 53° scheint unsere Beobachtung zwar eine sehr geringe Abnahme anzugeben, die Temperatur ist noch 10° bei 400 Toisen; allein vielleicht ist diese Beobachtung durch die Nähe des Landes modificirt, da sie im atlantischen Ocean nur 15° W. von Greenwich, also ziemlich nahe an der europäischen Küste, geschah, während die übrigen in offner Südsee, fern von allem Festlande, stattfanden. Aber auch bei der geringen Temperaturabnahme bemerkt man doch deutlich den Punkt des Unmerklichwerdens derselben bei 200 Toisen.

wahre Temperatur unter $=20{,}86-18{,}62=2{,}24$. Auf diese Art glauben wir in der Correction der Wahrheit ziemlich nahe gekommen zu seyn.

[Vielleicht liefse sich die Correction für die Erwärmung auch direct mit dem Bathometer finden. Würde nämlich das Instrument, nachdem man es heraufgezogen und die Temperatur des darin enthaltenen Wassers aufgezeichnet hat, unmittelbar wieder bis zur vorigen Tiefe hinabgelassen und dann abermals zur Oberfläche gebracht, versteht sich wohl verschlossen und mit derselben Geschwindigkeit, mit der man es beim ersten Male heraufzog, so könnte die Differenz zwischen den Temperaturen, die das Wasser nach dem ersten und zweiten Heraufziehen besäfse, wohl nur wenig vom Doppelten der Wärmecorrection abweichen. Freilich würde die Zeit des Versuchs dadurch verdoppelt werden, auch an dem Bathometer Einiges abzuändern seyn. (*P.*)]

4) Die niedrigste Temperatur, die wir in der Tiefe fanden, war 2°,2 C., und von dieser Temperatur sind ungefähr alle Tiefen, wo die Abnahme unmerklich zu werden anfängt. Diese Temperatur rückt also nach Obigem mit höherer Breite immer mehr herauf, und es wäre interessant zu beobachten, in welcher Breite dieselbe die Oberfläche erreicht.

Das Gesetz der Abnahme der Temperatur oder die Formel für die Curve läfst sich aus unsern wenigen Beobachtungen nicht bestimmen. Eine solche Bestimmung erfordert eine Expedition, die mit Fleifs die Gegenden besucht, wo Windstillen vorherrschend sind, und sie nicht eher verläfst, als bis die Temperatur des Wassers daselbst wenigstens von 100 zu 100 Toisen genau bestimmt ist.

Ueber den Salzgehalt des Weltmeers in vershiedenen Tiefen.

Die Art der Beobachtung des specifischen Gewichts, so wie das Verfahren, um alle gefundenen specifischen Gewichte auf 14° R. =17°,5 C. zu reduciren, findet man in dem folgenden Abschnitt. Hier erwähnen wir nur, dafs wir uns des Instruments No. 1. bedienten, aufser bei einer Beobachtung im atlantischen Ocean bei 45° 53′ N.B, wo No. 2. angewandt ward. Die Berechnungen geschahen ganz wie in dem genannten Abschnitt. Als Resultat ergab sich folgende Tafel:

No. des Vers.	N. Breite	W. Länge von Green-wich.	Specifisches Gewicht.	Differenz im specifischen Gewicht zwischen dem untern und obern Wasser.	Tiefe des untersuchten Wassers.
1.	7° 20′	21° 59′	1,02574		0
			1,02644	−0,00070	539
2.	21 14	196 1	1,02701		0
			1,02666	+0,00035	665,1
			1,02659	+0,00042	929,4
3.	25 6	156 58	1,02706		0
			1,02674	+0,00032	167
4.	41 12	141 58	1,02562		0
			1,02609	−0,00047	205
			1,02658	−0,00096	512,1
5.	32 6	136 48	1,02678		0
			1,02624	+0,00054	214
			1,02651	+0,00027	450,2
			1,02629	+0,00049	592,6
6.	32 20	42 30	1,02825		0
			1,02714	+0,00011	1014,7
7.	45 53	15 17	1,02738		0
			1,02732	+0,00006	396,4

Aus dieser Tafel ersehen wir, dafs bei No. 1. und No. 4. das specifische Gewicht des Meerwassers in der Tiefe ein wenig gröfser ist als an der Oberfläche, dafs aber bei No. 2., 3. und 5. das Umgekehrte stattfindet. Bei No. 7. ist das specifische Gewicht der Oberfläche so wenig von dem in der Tiefe verschieden, dafs beide mit vollkommenem Rechte als gleich angesehen werden können. Für die beiden ersten Fälle läfst sich vielleicht annehmen, dafs eine an diesem Tage stärkere Ausdünstung diese kleine Vergröfserung des specifischen Gewichts an der Oberfläche bewirkt habe, so wie vielleicht starke Regen die kleine Verringerung bei 2., 3. und 5. Merkwürdig ist es wenigstens, dafs die specifischen Gewichte in den verschiedenen Tiefen aufser der Oberfläche an einem und demselben Orte fast vollkommen übereinstimmend sind; hier, wo die eben erwähnten Störungen in

dem Gleichbleiben des specifischen Gewichts wegfallen, ist auch dieses immer dasselbe. Nur No. 6. macht eine auffallende Ausnahme, indem dort das specifische Gewicht bei 1000 Toisen Tiefe bedeutend geringer ist, als an der Oberfläche. Ein Fehler der Beobachtung ist hier um so weniger anzunehmen, als das specifische Gewicht der Tiefe aus drei verschiedenen, nach der Correction vollkommen übereinstimmenden Abwägungen desselben Wassers bei drei Temperaturen bestimmt ist, und das specifische Gewicht der Oberfläche mit dem der vorhergehenden und folgenden Tage sehr gut harmonirt. Ob die Unregelmäfsigkeit vielleicht von dem in der Tiefe vom Pol zum Aequator strömenden kälteren und weniger salzigen Wasser herrühre, mögen erst mehrere über diesen Gegenstand angestellte Versuche entscheiden. Lassen wir diesen einen Fall über 1000 Toisen weg, so folgt aus unseren Versuchen der Satz: *das Weltmeer hat, vom Aequator bis zu* 45° *Breite, in allen Tiefen bis auf* 1000 *Toisen einen und denselben Salzgehalt.*

Ueber den Salzgehalt des Weltmeers an der Oberfläche.

Zur Bestimmung des verschiedenen Salzgehalts des Meeres nach Verschiedenheit der Breiten bietet sich auf Seereisen das Aräometer als das bequemste Mittel dar. Obgleich man dadurch nicht unmittelbar den Salzgehalt angegeben findet, sondern nur das durch denselben bedingte specifische Gewicht, so ist dieses doch für die Theorie der Erde gleichgültig, da es hier nur auf Verhältnisse ankommt. Es fragt sich nur, ob geringe Unterschiede im Salzgehalte noch bedeutende Aenderungen des specifischen Gewichts hervorbringen.

Zur Beantwortung dieser Frage heben wir eine Tafel aus Gilbert's Annalen (Bd. 63. S. 204.) heraus, welche die Resultate Gay-Lussac's enthält, die er bei Abdampfung verschiedener Proben Seewassers im Vergleich mit ihren specifischem Gewichte, bei ein und der-

selben Temperatur von 8° C., fand. Wir haben die Beobachtungen nach dem wachsenden specifischen Gewichte geordnet.

Seewasser vom specifisch. Gewicht		enthält an Procent. Salz	
	=1,0272		=3,48
	=1,0275		=3,57
	=1,0278		=3,77
	=1,0278		=3,48
	=1,0283		=3,67
	=1,0284		=3,57
	=1,0286		=3,70
	=1,0288		=3,75
	=1,0289		=3,68
	=1,0290		=3,67
	=1,0291		=3,71
	=1,0293		=3,61
	=1,0294		=3,63
	=1,0294		=3,76
	=1,0297		=3,75

Bei näherer Betrachtung dieser Tafel fallen uns sogleich merkliche Unregelmäfsigkeiten auf, indem die Salzgehalte keinesweges eine stetig wachsende Reihe bilden. So z. B. giebt die dritte Beobachtung das Maximum des Salzgehalts, obgleich das specifische Gewicht geringer ist, als bei den zwölf folgenden Beobachtungen u. s. w. Zwar sind die verschiedenen Proben vom Wasser unter ganz verschiedenen Breiten geschöpft; allein das kann offenbar auf das Verhältnifs des specifischen Gewichts zum Salzgehalt keinen Einflufs haben, denn die Verhältnisse der verschiedenen einzelnen Salze des Meerwassers zu einander sind in allen Breiten dieselben, und nur das Verhältnifs aller zusammen zum Wasser, in dem sie gelöst sind, variirt mit der geographischen Lage des Orts (vergl. Gilb. Annal. Bd. 63. S. 130.).

Es mufs also entweder die Bestimmung des specifi-

schen Gewichts oder des Rückstandes beim Verdampfen unzuverlässig seyn, und hier werden wir wohl mit vollem Rechte die Unzuverlässigkeit dem letzteren Verfahren zuschreiben können. Bei vollkommner Ruhe beim Beobachten, wie im Laboratorium, und von Physikern, wie die HH. Gay-Lussac und Despretz, welche die Bestimmung des specifischen Gewichts durch Abwägung einer und derselben Flasche mit den verschiedene Proben von Seewasser bei 8° C. vornahmen, ist bei dieser durchaus kein Fehler zu begreifen; dagegen kann er leicht durch gröfsere oder geringere Hitze beim Trocknen des Rückstandes verursacht werden. Man sieht also, dafs die Bestimmung des specifischen Gewichts zur Ausmittlung des relativen Salzgehalts des Seewassers verschiedener Breiten den Vorzug verdient vor der Bestimmung des Rückstandes beim Verdampfen, um so mehr auf Seereisen, wo die genaue Abwägung auf der Wage unmöglich wird. Um aber doch ungefähr das Verhältnifs des specifischen Gewichts zum Salzgehalt zu haben, nehmen wir mit Gay-Lussac das Mittel aus obiger Tabelle, und haben

bei 8° C. für spec. Gew. = 1,0286 ein Salzgeh. = 3,65 Proc.
- 14° R. - - - = 1,0266 - - = 3,65 -

Letztere ist die Temperatur, auf die wir unsere Beobachtungen reducirt haben, wie wir sogleich sehen werden.

Wir hatten zwei Aräometer zu unserer Verfügung; beide waren Aräometer mit Gewichten, das erste, No. 1., war in Dorpat, das andere, No. 2., in London verfertigt.

Ersteres war von englischem Blech, und wog im luftleeren Raum mit einem constanten Auflegegewicht von 2898 Gr. zusammen = 9778 Gr. med. Gew. Mit diesem constanten Auflegegewicht sank es in destillirtem Wasser von 14° R. bis zu dem auf seinem dünnen Halse verzeichneten Strich. Eine Zulage von 0,1 Gr. gab, bei geringem Schaukeln des Schiffs, einen noch sehr sicher zu beobachtenden Ausschlag; bei stärkerem Schaukeln konnten aber nur 0,5 Gr. mit Sicherheit beobachtet werden,

da-

daher geht die Genauigkeit auch dann noch nicht bis auf 0,00005 bei Bestimmung des specifischen Gewichts. Nennt man die Zulage zum constanten Auflegegewicht *n*, so hat man das specifische Gewicht für die Temperatur, bei der man beobachtet, $= \frac{9778 + n}{9778}$. Dieses Instrument, No. 1., wurde, weil es genauer war als das zweite, in der Regel von uns gebraucht, bis es im letzten Jahre unserer Reise dadurch unbrauchbar ward, dafs es unten, wo die Schale angelöthet ist, am hohlen Körper eine Oeffnung bekam, die das Wasser in diesen eindringen liefs. Von dort ist also immer an dem Instrumente No. 2. beobachtet worden. Auch bei sehr starkem Schaukeln war es unmöglich an No. 1. zu beobachten, und wir mufsten zu No. 2. unsere Zuflucht nehmen.

Diefs zweite Instrument war von Atkins in London aus Messing verfertigt, wog 700 Gran nnd sank mit 300 Gran Auflage gleichfalls bei 14° R. in destillirtem Wasser bis zum Zeichen. Heifst daher *n* die Zulage zu 300 Gran, so haben wir für die Temperatur des Versuchs das specifische Gewicht $= \frac{1000 + n}{1000}$.

Für die Ausdehnung des Blechs und Messings ward bei beiden Instrumenten das specifische Gewicht sogleich corrigirt, indem wir die kubische Ausdehnung des ersteren nach Lavoisier und Laplace =0,000045, die des Messings aber =0,00007098 für jeden Grad Reaumur setzten. Letztere Angabe ist von Le Roy, und wir wählten sie, weil sie ungefähr in der Mitte von den zahlreichen Angaben steht, die wir darüber haben (vergl. Gehler's neues phys. Wörterb., Artikel: Ausdehnung).

Um aber das specifische Gewicht des Meerwassers mit der Genauigkeit bestimmen zu können, die der jetzige Zustand der Naturwissenschaft erfordert, war vor Allem nöthig die Ausdehnung desselben für die einzelnen Grade des Thermometers genau zu kennen. Diejenigen, die vor

uns Beobachtungen über diesen Gegenstand anstellten, begnügten sich unseres Wissens damit, die Ausdehnung für alle Grade des Thermometers gleichförmig anzunehmen. Sie erwärmten eine Portion Meerwasser auf einen gewissen Grad, bestimmten die erforderliche Auflage des Aräometers, liefsen das Wasser erkalten und bestimmten wiederum die Auflage. Aus dem Unterschiede der beiden Auflagen ersahen sie die für den angewandten Temperaturunterschied erforderliche Zulage. Dividirten sie diese mit der Anzahl von Graden, so hatten sie die Veränderung für jeden Grad.

Allein dafs diese Methode unvollkommen sey, ist leicht vorauszusehen, da wir die Anomalien des destillirten Wassers bei der Ausdehnung durch die Wärme kennen. In einer in Poggendorff's Annalen der Physik (1828, St. 3.) eingerückten Abhandlung bestimmte Dr. Erman jun. die Zusammensetzung des Salzwassers von 1,027 specifischen Gewichts von +12° R. bis —3° herab, und bewies, dafs dasselbe kein Maximum der Dichtigkeit vor dem Frieren habe, wie das gemeine Wasser. An diese Beobachtungen von ihm knüpften wir eine ähnliche Reihe höher hinauf bis 24° R.; daher haben wir, mit seinen Beobachtungen verbunden, eine Reihe von —3° bis +24° R., wo alle Bestimmungen im Weltmeere eingeschlossen sind, denn höher pflegt die Temperatur des Meeres nicht zu gehen.

Wir wählten, wie Dr. Erman, zu unserer Untersuchung Wasser vom specifischen Gewicht =1,027, weil diefs ungefähr das mittlere des Meerwassers ist. Um uns aber zu überzeugen, dafs sich die Ausdehnung durch die Wärme mit Aenderung des specifischen Gewichts nicht bedeutend ändere, stellten wir vorläufig zwei Reihen von Versuchen an über die Ausdehnung zweier Wasserportionen von 1,02 und 1,03 specifischen Gewichts, zwischen welchen Gränzen alle Bestimmungen, die wir im offnen Meere erhielten, eingeschlossen sind. Daraus ergab sich folgende Tabelle:

Temperatur C°.	Wasser vom spec. Gewicht =1,02.		Wasser vom spec. Gewichte =1,03.	
	Spec. Gewichte.	Differ. *)	Spec. Gewichte.	Differenzen.
10°	1,020675		1,031450	
11	1,020550	125	1,031280	170
12	1,020450	100	1,031110	170
13	1,020300	150	1,030950	160
14	1,020200	100	1,030775	175
15	1,020050	150	1,030600	175
16	1,019825	225	1,030450	150
17	1,019625	200	1,030200	250
18	1,019450	175	1,030000	200
19	1,019300	150	1,029770	230
20	1,019075	225	1,029570	200
21	1,018925	150	1,029370	200
22	1,018675	250	1,029120	250
23	1,018475	200	1,028820	300
24	1,018175	300	1,028620	200
25	1,017900	275	1,028370	250
26	1,017675	225	1,028070	300
27	1,017425	250	1,027970	100
28	1,017075	350	1,027420	550

Faſst man die Beobachtungen von 5° zusammen, und nimmt das Mittel aus ihnen, aber zur gröſseren Genauigkeit so, daſs man, um z. B. das Mittel von 20 bis 25 zu haben, die Mittel aus 20—25 und 19—24, 21—26, und hieraus wieder das Mittel nimmt, so hat man aus der Kolumne der Differenzen folgende Zusammenstellung:

Correct. f. 1° C. zwisch. 10°—15° f. d. Misch. 1,02=0,000128
- - - - 15 —20 - - - =0,000187
- - - - 20 —25 - - - =0,000239
- - - - 25 —28 - - - =0,000262

Correct. f. 1° C. zwisch. 10°—15° f. d. Misch. 1,03=0,000167
- - - - 15 —20 - - - =0,000217
- - - - 20 —25 - - - =0,000213
- - - - 25 —28 - - - =0,000262

und folglich die Differenzen zwischen beiden Mischungen von

*) Mit Fortlassung der Nullen.

10° — 15° = 0,000039
15 — 20 = 0,000030
20 — 25 = 0,000004
25 — 28 = 0,000000.

Man sieht, dafs die Unterschiede der Ausdehnung beider Mischungen unbedeutend sind, ja für Temperaturen über 20° ganz verschwinden, denn der Unterschied in der sechsten Stelle ist zu vernachlässigen. Da aber das specifische Gewicht, wenigstens bei unseren Beobachtungen, selten unter 1,024 sank und sich nie über 1,029 erhob, so werden die Differenzen mit der Mischung = 1,027, mit der die folgende Versuchsreihe gemacht ist, noch um Vieles geringer ausfallen.

Es kam also darauf an, für das specifische Gewicht = 1,027 die Aenderung desselben mit jedem Grade der Temperatur zu bestimmen, und dazu wurde die folgende Reihe von Versuchen mit einer Mischung von Kochsalz und Wasser von diesem specifischen Gewicht mit aller möglichen Sorgfalt angestellt. Die Grade sind nach Reaumurs Skale angegeben, und das Thermometer wurde vorher gehörig berichtigt. Die Angaben sind bereits für die Ausdehnung des Messings des Aräometers auf gleiches Volumen reducirt, indem wir nach Le Roy die kubische Ausdehnung des Messings für jeden Grad Reaumur = 0,00007098 setzten.

Thermometer.	Gewicht eines gleichen Volumens Wasser.	Thermometer.	Gewicht eines gleichen Volumens Wasser.
6°	1028,10 Gr.	16°	1025,24 Gr.
7	1027,94	17	1024,89
8	1027,67	18	1024,47
9	1027,37	19	1024,12
10	1027,22	20	1023,75
11	1026,92	21	1023,37
12	1026,62	22	1022,95
13	1026,33	23	1022,48
14	1025,96	24	1022,01
15	1025,59		

Setzt man diese Beobachtungen mit denen des Dr. Erman in Verbindung, indem man die zweite Beobachtung bei 7° mit den in seiner Tabelle (Poggendorff's Annal. 1828, Heft 3. S. 375.) bei 7° angestellten gleichsetzt *), so erhält man:

Temperat. R°.	Specif. Gewicht der Mischung		Tempe-ratur R°.	Spec. Gewicht der Mischung
	nach Erman.	nach uns.		nach uns.
0°	1,00000		13	0,997009
1	0,99976		14	0,996647
2	0,99946		15	0,996287
3	0,99936		16	0,995943
4	0,99924		17	0,995610
5	0,99900		18	0,995200
6	0,99875	0,998726	19	0,994858
7	0,99857	0,998570	20	0,994497
8	0,99830	0,998304	21	0,994135
9	0,99789	0,998020	22	0,993725
10	0,99773	0,997871	23	0,993267
11	0,99758	0,997607	24	0,992808
12	0,99716	0,997293		

Aus dieser Tabelle nahmen wir bis 7° Dr. Erman's, von 7° an aber unsere Beobachtungen, und suchten die Abnahme der Dichtigkeit bei Zunahme der Temperatur durch die Formel:

$$d^t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

auszudrücken, wo d^t die der Temperatur t zukommende Dichtigkeit bedeutet. Indem wir die Coëfficienten nach der Methode der kleinsten Quadratsummen zu bestimmen suchten, kamen wir auf folgende Endgleichungen:

$$298{,}695823 = 300 + 4900a + 90000b + 1763020c$$
$$4875{,}452455 = 4900 + 90000a + 1763020b + 35970000c$$
$$89510{,}810541 = 90000 + 1763020a + 35970000b + 754740700c$$

*) Wir wählen die zweite Beobachtung unserer Reihe, und nicht die erste bei 6°, weil die erste gleich beim Anfang der Beobachtungen gewöhnlich unzuverlässiger zu seyn pflegt, als die folgenden.

Hieraus *a*, *b*, *c* bestimmt ergab sich unsere Formel:

$$d^t = 1 - 0{,}00020533\,t + 0{,}0000003723\,t^2 - 0{,}000000188086\,t^3$$

Nach dieser Formel ergab sich folgende Tabelle:

Thermometer R°.	Specifisch. Gewicht.	Abweichung v. d. Beobacht.	Thermometer R°.	Specifisch. Gewicht.	Abweichung v. d. Beobacht.
0°	1,000000	0,000000	13°	0,996980	−0,000029
1	0,999795	+0,000035	14	0,996682	+0,000035
2	0,999589	+0,000129	15	0,996369	+0,000082
3	0,999382	+0,000022	16	0,996042	−0,000089
4	0,999173	−0,000067	17	0,995693	+0,000083
5	0,998959	−0,000041	18	0,995328	+0,000128
6	0,998741	−0,000009	19	0,994943	+0,000085
7	0,998516	−0,000054	20	0,994538	+0,000041
8	0,998285	−0,000019	21	0,994110	−0,000025
9	0,998045	+0,000025	22	0,993660	−0,000065
10	0,997796	−0,000075	23	0,993186	−0,000081
11	0,997536	−0,000071	24	0,992686	−0,000122
12	0,997265	−0,000028			

Wir haben die Abweichung von der Beobachtung + gesetzt, wenn die Beobachtung kleiner, — wenn sie gröfser als das durch Rechnung gefundene specifische Gewicht ist.

Nach dieser Tafel sind alle während unserer Reise erhaltenen Bestimmungen des specifischen Gewichts des Meerwassers corrigirt und auf eine und dieselbe Temperatur von 14° R. gebracht; das specifische Gewicht des destillirten Wassers bei dieser Temperatur hiebei als =1,000000 angenommen.

Die folgende Tafel enthält alle Bestimmungen im *atlantischen Ocean*, der geographischen Breite nach geordnet, um zu sehen, ob sich ein allgemeines Gesetz der Abnahme des Salzgehalts mit der höheren Breite würde ableiten lassen.

Atlantischer Ocean.

Breite.		Länge v. Greenw.		Spec. Gewicht.	Monat d. Beob.
50°	25′ N.	2°	39′ W.	1,026639	Septemb.
50	16	3	18	1,026993	-
50	10	5	4	1,027192	-
49	30	6	14	1,027325	Mai
48	54	5	57	1,026563	Septemb.
48	10	11	57	1,027405	Mai
47	48	7	36	1,027170	Septemb.
47	19	15	54	1,027712	Mai
47	10	8	33	1,026354	Septemb.
45	53	15	17	1,027451	Mai
45	31	16	22	1,027623	-
45	1	17	16	1,027374	-
44	0	18	39	1,027784	-
43	17	24	8	1,027715	-
43	3	11	35	1,027083	Septemb.
42	40	30	31	1,027842	Mai
41	6	34	15	1,027710	-
41	2	12	38	1,027411	Septemb.
40	2	12	38	1,027608	-
39	53	36	37	1,027955	Mai
38	3	36	57	1,027783	-
38	0	13	20	1,027798	Septemb.
36	43	37	17	1,027798	Mai
36	20	14	6	1,028017	Septemb.
35	20	40	2	1,028049	Mai
33	9	14	53	1,027710	Septemb.
32	20	42	30	1,028184	Mai
31	53	42	18	1,028214	-
31	49	42	10	1,028195	-
30	55	15	19	1,027902	Septemb.
28	13	16	14	1,027729	-
27	7	41	45	1,028414	Mai
25	39	17	45	1,027951	Septemb.
24	10	41	48	1,028399	Mai
23	52	19	48	1,027598	Septemb.
22	24	21	23	1,027683	Octob.
21	45	40	33	1,028562	Mai
21	00	23	18	1,027711	Octob.
19	22	39	13	1,028555	April

Breite.			Länge v. Greenw.		Spec. Gewicht.	Monat d. Beob.
19°	1'	N.	25°	5' W.	1 027812	Octob.
17	16		37	57	1,028149	April
16	23		26	27	1,027607	Octob.
15	11		36	41	1,027626	April
13	38		25	41	1,026994	Octob.
13	15		35	23	1,027756	April
11	29		24	25	1,026980	Octob.
11	22		33	48	1,027768	April
9	45		22	59	1,027062	Octob.
7	28		21	53	1,025863	-
7	20		21	59	1,025918	-
6	12		21	10	1,026097	-
6	8		28	41	1,027678	April
5	45		21	39	1,026921	Octob.
5	10		20	32	1,026103	-
5	1		18	44	1,025950	-
4	36		25	24	1,027391	April
3	33		20	15	1,026379	Oetob.
3	22		23	30	1,026827	April
3	12		21	11	1,026908	Octob.
2	3		22	46	1,027001	-
1	55		23	10	1,026514	April
0	00		24	16	1,027375	Octob.
1	25	S.	26	10	1,027341	-
2	20		22	18	1,027391	April
4	7		28	00	1,027577	Octob.
6	51		29	19	1,027628	-
8	4		16	19	1,027500	April
9	36		31	00	1,027751	Octob.
11	12		12	33	1,028043	April
14	16		31	14	1,028244	Octob.
14	18		8	7	1,027875	April
15	58		5	49	1,028034	März
16	15		34	58	1,028316	Octob.
18	5		2	44	1,027826	März
18	29		35	56	1,028323	Octob.
20	11		37	33	1,028333	-
21	29		357	49	1,027842	März
22	21		39	28	1,028300	Octob.
24	49		350	30	1,027099	März
26	45		350	30	1,027218	-

Breite.	Länge v. Greenwich.	Specif. Gewicht.	Monat d. Beob.
26° 55′ S.	44° 5′ W.	1,027730	Novemb.
28 46	347 29	1,027143	März
29 21	45 16	1,027280	Decemb.
30 34	345 13	1,027191	März
31 12	46 25	1,027850	Decemb.
31 49	343 36	1,026677	März
32 37	47 19	1,027721	Decemb.
33 31	49 22	1,027632	-
34 3	342 31	1,026991	März
34 58	51 3	1,026857	Decemb.
35 00	51 16	1,026743	-
37 24	52 31	1,025570	-
40 41	52 20	1,027462	-
43 45	55 32	1,026318	-
44 2	56 34	1,026471	-
44 49	48 9	1,026369	-
44 15	60 33	1,025675	-
48 7	63 15	1,025733	-
48 54	63 14	1,025764	-
50 18	63 24	1,025764	-
53 27	63 58	1,026001	-
54 6	64 15	1,025736	-
54 49	63 5	1,025345	-
55 59	66 7	1,025528	-
56 41	68 19	1,025855	-

Aus dieser Zusammenstellung der Beobachtungen des specifischen Gewichts des atlantischen Oceans sind die beiden Beobachtungszeiten bei der Hin- und Rückreise sogleich zu unterscheiden. Nämlich die Beobachtungen im Mai, April und März geschahen auf der Rückreise 1826, und die im September, October, November und December auf der Hinreise 1823. Betrachtet man nun die Reihe der Beobachtungen, so findet man, dafs, wenn eine Beobachtung vom Mai z. B. auf eine vom September (z. B. bei 24° 10′ und 23° 52′ N. B.) unmittelbar folgt, ein bedeutender Unterschied im specifischen Gewichte stattfindet. Auf den ersten Blick möchte man

daher sagen, solche Beobachtungen in verschiedenen Jahren seyen nicht mit einander zu verbinden; allein unter diesen Beobachtungen findet nicht bloſs der Unterschied der Zeit, sondern auch der der Länge statt, und es ist daher die Frage, ob die letztere, nämlich die verschiedene Länge, nicht allein die Differenzen zu erklären im Stande sey. Bei genauerer Ansicht unserer Tabelle wird uns Letzteres immer klarer werden. Wir sehen nämlich anfangs, wo die Beobachtungen vom Mai 1826 westlicher sind, als die vom September 1823, daſs jene durchgängig ein gröſseres specifisches Gewicht geben. Von 3° N. bis 0° Br. werden die Längen beider Beobachtungen vom April 1826 und October 1823 ziemlich gleich, und dort finden sich auch fast ganz dieselben specifischen Gewichte. Von nun an sind die Beobachtungen vom October, November und December mehr westlich, und von dort an ist auch das gefundene specifische Gewicht in diesen Monaten durchgängig gröſser, als das vom April und März in denselben Breiten. Wir können also unsere Anomalien vollkommen erklären, wenn wir den Satz feststellen: Der atlantische Ocean ist von gröſserem Salzgehalt im Westen als im Osten bei gleicher geographischer Breite. Dieser Satz folgt aus unseren Beobachtungen unwiderleglich.

Hieraus ersieht man aber auch, daſs uns solche Tabellen, wie die vorliegende, vom atlantischen Ocean, wo die Beobachtungen nach der Breite geordnet sind, wenig helfen zur Ausmittlung des Gesetzes der Abnahme des Salzgehalts mit der Zunahme der Breiten, eben weil die Beobachtungen in verschiedenen Längen angestellt sind, und daher haben wir unsere übrigen Beobachtungen auch nicht in diese Form gebracht.

Betrachten wir die Beobachtungen, die auf der Hinreise im atlantischen Ocean angestellt sind, und nehmen, wo sie sich finden, die Beobachtungen mit dem Instrumente (die indeſs in diesem Auszuge nicht von den mit

No. 2. angestellten unterschieden wurden), so sehen wir das specifische Gewicht von 50° 25′ N. Br. an nach dem Aequator hin zunehmen, mit einigen geringen Ausnahmen dazwischen, die wir irgend einem Zufalle oder Fehler in der Beobachtung zuschreiben müssen, bis es bei 25° 39′ N. Br. und 17° 45′ Länge sein Maximum =1,027979 erreicht. Von da nimmt es wieder bedeutend ab, und scheint etwa zwischen 7° 28′ und 4° 23′ N.Br. sein Minimum zu haben. Von dort nimmt es rasch zu, welche Raschheit der zugleich stattfindenden bedeutenden Bewegung nach Westen zuzuschreiben ist, und erreicht bei 20° 11′ S.Br. und 37° 33′ Länge sein Maximum im Süden =1,028333. Von dort an nimmt es regelmäfsig mit der Zunahme der Breite ab.

Nehmen wir eben so die Beobachtungen auf der Rückreise im atlantischen Ocean vor, so finden wir, von Süden nach Norden vorrückend, eine Zunahme des specifischen Gewichts bis zum südlichen Maximum zwischen 15° 58′ und 14° 18′ S.Br., und etwa 7° Länge =1,02800, dann wieder Abnahme, aber etwas unregelmäfsig, da wir zugleich stark nach Westen vorrückten, doch sehen wir das Minimum zwischen 1° 55′ und 3° 22′ N.Br. Das nördliche Maximum ist wiederum deutlich zu erkennen zwischen 19° 22′ und 21° 45′ Br. und 40° Länge =1,028560. Von diesem Maximum nimmt das specifische Gewicht regelmäfsig ab mit der gröfseren Breite.

Wir haben also nach unsern beiden Durchschiffungen des atlantischen Oceans

das nördl. Max. bei	25° 39′	Br. u.	17° 45′	W.L.	=1,027979
- - - -	20 34	- -	40 00	-	=1,028550
das südl. Max. -	20 11	- -	37 33	-	=1,028333
- - - -	15 8	- -	7 0	-	=1,028000

Der Einflufs der westlicheren Lage auf die Gröfse der Maxima ist unverkennbar.

Aus den Beobachtungen von 1823 ist noch die vom 6. Dec. merkwürdig. Wir hatten nämlich am

5. Dec.	34° 58′ Br. u. 51°	3′ L. das sp. Gew.		=1,026857
5. Dec. Ab. 9h	dito	- dito	- - -	=1,026743
6. Dec.	37° 24′	- 52° 31′	- - -	=1,025370
8. Dec.	40 41	- 53 20	- - -	=1,027462

Hier ist das specifische Gewicht am 6. aufserordentlich niedrig, sowohl gegen das nördlich als gegen das südlich davon gefundene, und der Grund davon kann kein anderer seyn, als der Rio de la Plata, der sein Wasser so weit in's Meer treibt. Wir glaubten seinen Einfluſs am 5. Abends anszumitteln, wo wir ihm gerade gegenüber waren; allein sein Strom nimmt, wie man hieraus sieht, eine mehr südlichere Richtung.

Folgende Tafel enthält die in der Südsee und dem indischen Ocean angestellten Beobachtungen, nach der Zeit geordnet.

Südsee und indischer Ocean.

Breite.	Länge v. Greenwich.	Spec. Gewicht.	Monat d. Beob.
57° 27′ S.	70° 47′ W.	1,026174	Dec. 1823
54 17	80 57	1,026075	Jan. 1824
49 6	80 23	1,025872	- -
44 47	78 22	1,025581	- -
43 6	78 14	1,025797	- -
37 55	74 28	1,026575	- -
32 36	74 59	1,026916	Febr.
29 43	77 38	1,026268	- -
27 31	79 48	1,026575	- -
25 3	83 24	1,026939	- -
23 49	84 49	1,026921	- -
22 18	86 39	1,027182	- -
21 35	88 41	1,026878	- -
19 41	94 9	1,027615	- -
19 17	97 8	1,027734	- -
18 58	99 53	1,027751	- -
18 41	102 34	1,027791	- -
18 24	105 9	1,027821	- -
17 35	113 34	1,027787	- -
17 25	116 15	1,027992	- -

Breite.			Länge v. Greenwich.			Spec. Gewicht.	Monat d. Beob.	
17°	13′	S.	119°	6′	W.	1,028084	Febr.	1824
16	50		124	15		1,027817	-	-
16	21		131	52		1,027835	-	-
16	8		134	34		1,027725	-	-
16	2		136	13		1,027673	-	-
16	7		138	00		1,027557	März	-
15	54		139	19		1,027638	-	-
15	57		140	8		1,027567	-	-
14	32		143	55		1,027599	-	-
15	42		146	14		1,027232	-	-
16	55		148	52		1,027452	-	-
15	16		159	41		1,027557	-	-
15	6		161	55		1,027176	-	-
14	57		165	46		1,027160	April	-
14	30		168	1		1,026783	-	-
14	15		170	50		1,027055	-	-
13	19		172	54		1,026846	-	-
11	24		174	14		1,026477	-	-
9	59		175	6		1,026682	-	-
8	2		175	33		1,026924	-	-
4	39		177	29		1,027380	-	-
2	50		177	55		1,027142	-	-
1	28	S.	178	52		1,027251	-	-
1	1	N.	180	26		1,027281	-	-
8	22		186	52		1,027537	-	-
10	2		191	3		1,026723	Mai	-
13	3		192	35		1,026743	-	-
15	10		193	21		1,026856	-	-
17	8		194	5		1,026904	-	-
18	59		195	2		1,027230	-	-
19	29		195	36		1,027121	-	-
21	14		196	10		1,027190	-	-
21	14		196	1		1,027131	-	-
21	44		195	44		1,027148	-	-
23	33		196	25		1,027290	-	-
33	5		201	4		1,026695	-	-
34	15		201	2		1,026767	-	-
37	2		202	00		1,026819	-	-
41	52		200	52		1,026089	-	-
46	42		200	14		1,025254	Juni	-
47	33		199	29		1,025361	-	-

Breite.		Länge v. Greenwich.		Spec. Gewicht.	Monat d. Beob.	
49°	22′ N.	199°	42′ W.	1,025191	Juni	1824
50	25	192	26	1,025042	Juli	-
50	2	187	16	1,025315	-	-
49	50	184	41	1,025315	-	-
49	36	180	45	1,024937	-	-
49	27	178	49	1,025171	-	-
51	8	154	36	1,025028	Aug.	-
52	7	151	10	1,024947	-	-
52	55	148	10	1,025121	-	-
53	52	144	58	1,025074	-	-
56	22	138	1	1,024503	-	-
27	53	128	17	1,026322	Nov.	-
25	30	130	46	1,026564	Dec.	-
23	12	134	27	1,026729	-	-
19	47	147	6	1,026787	-	-
20	13	150	35	1,026919	-	-
21	5	153	42	1,026960	-	-
21	16	156	9	1,026991	-	-
23	5	157	53	1,027176	Febr.	1825
23	41	156	40	1,027124	-	-
25	6	156	58	1,027094	-	-
27	52	156	34	1,026996	-	-
29	34	156	00	1,026907	-	-
55	11	139	13	1,024971	Aug.	-
51	32	138	57	1,025350	-	-
48	9	139	29	1,025493	-	-
46	9	140	32	1,025469	-	-
44	15	140	28	1,025428	-	-
41	25	141	43	1,025639	-	-
41	12	141	58	1,025712	-	-
40	42	142	41	1,025763	-	-
39	46	142	40	1,025650	-	-
37	30	140	47	1,026146	-	-
35	22	139	19	1,026636	-	-
32	53	137	48	1,026778	-	-
31	17	137	5	1,026921	Sept.	-
28	54	137	57	1,027189	-	-
27	6	138	47	1,026991	-	-
24	49	142	15	1,027258	-	-
23	27	146	58	1,027184	-	-
21	59	151	1	1,027419	-	-

Breite.			Länge v. Greenwich.			Spec. Gewicht.	Monat d. Beob.	
21°	7′	N.	154°	19′	W.	1,027312	Sept.	1825
18	36		161	13		1,026959	-	-
16	44		163	50		1,027162	-	-
15	23		127	22		1,027144	-	-
14	32		169	38		1,027140	-	-
12	6		181	18		1,027098	Oct.	-
11	19		186	5		1,027006	-	-
11	11		189	56		1,026585	-	-
11	11		193	35		1,026855	-	-
11	37		195	40		1,026719	-	-
11	34		198	27		1,026676	-	-
18	1		223	12		1,027132	-	-
19	57		228	59		1,027049	-	-
20	12		230	59		1,027150	-	-
20	13		234	28		1,027009	-	-
20	8		237	56		1,026783	Nov.	-
18	12		239	44		1,026362	-	-
16	28		240	33		1,026065	-	-
13	29		244	17		1,025937	Jan.	1828
13	00		246	47		1,026122	-	-
9	17		251	20		1,026167	-	-
5	12		254	50		1,026013	-	-
2	42	N.	255	22		1,025642	-	-
6	58	S.	255	26		1,025478	-	-
9	15		256	4		1,025527	-	-
12	13		256	9		1,025500	-	-
12	29		257	59		1,026621	Febr.	1824
13	19		259	56		1,026179	-	-
14	36		265	5		1,026028	-	-
14	6		266	48		1,026057	-	-
14	55		269	46		1,026221	-	-
16	24		273	5		1,026257	-	-
18	23		278	5		1,026314	-	-
19	43		281	35		1,026608	-	-
20	45		284	59		1,026691	-	-
22	2		288	25		1,026708	-	-
22	39		291	31		1,026708	-	-
23	33		294	26		1,026675	-	-
24	33		298	18		1,026607	-	-
25	4		301	9		1,026708	-	-
26	55		306	22		1,026743	-	-

Breite.	Länge v. Greenwich	Spec. Gewicht.	Monat d. Beob.
28° 26′ S.	312° 49′ W.	1,026873	Febr. 1828
28 48	315 2	1,026775	- -
30 5	320 4	1,026844	März -
31 24	322 46	1,027081	- -
34 2	327 9	1,026899	- -
33 58	330 34	1,027043	- -
34 7	332 18	1,027059	- -
35 10	335 28	1,026858	- -
35 21	339 17	1,027187	- -
34 3	342 31	1,026991	- -

In der Südsee ist es schwerer aus unseren Beobachtungen die südlichen und nördlichen Maxima auszumitteln, weil unser Lauf in der Gegend derselben meistentheils mehr der Länge als der Breite nach ging; allein zu verkennen sind sie auch hier nicht. In der südlichen Halbkugel bezeichnet sich das Maximum ziemlich deutlich bei 17° 13′ N. Br. und 169° 6′ L. =1,02804. In der nördlichen liegt es zwischen 18° 59′ und 23° 33′ bei 196° Länge. Am 4. Febr. 1825 scheint es sich gleichfalls bei 23° 5′ Br. und 157° 53′ Länge zu zeigen. Dann aber am 12. Sept. 1825 ist es deutlich bei 21° 59′ und 154° 19′ Länge zu erkennen. Letzteres wird wohl der Wahrheit am nächsten kommen; es fällt auch ziemlich in die Mitte der andern Bestimmungen. So hätten wir denn für die Südsee:

das nördliche Maxim. bei 22° Br. und 154° L. =1,027176
das südliche - - 17 - - 119 - =1,028086

Was die Länge betrifft, so scheint sie in der Südsee wenig Einfluſs auf den Salzgehalt zu haben, wie man aus den Beobachtungen vom 13. Febr. 1824 bis 1. Apr. ersehen kann, wo wir unsere Breite wenig, die Länge aber sehr stark änderten. Die Unterschiede des specifischen Gewichts sind unbedeutend und kommen wahrscheinlich auf die doch immer stattfindende geringe Verän-

änderung der Breite, indem das südliche Maximum bei 17° Br. hiermit eingeschlossen ist.

Im Ganzen ist nach unseren Beobachtungen die Südsee weniger salzig als der atlantische Ocean. Das specifische Gewicht erhebt sich in ihr nur einmal bis 1,028, während es im atlantischen Ocean oft diesen Werth übersteigt. Diefs erklärt wohl auch, warum bei der Durchschiffung des indischen Oceans von Ost nach West die specifischen Gewichte immer zunahmen, je näher wir dem atlantischen Ocean kamen, obgleich die Breite ebenfalls zunahm, so dafs bis zu 35° S. Br. kein Maximum zu spüren war. Würde man dieses Meer gerade von Norden nach Süden oder umgekehrt durchschneiden, so würde man gewifs eben so wie im atlantischen Ocean und in der Südsee das südliche Maximum auffinden.

Die allgemeinen Schlüsse, die sich aus obigen Betrachtungen ziehen lassen, wären nun folgende:

1) Der atlantische Ocean ist von gröfserem Salzgehalt als die Südsee; und der indische Ocean, als Verbindung beider grofsen Wassermassen, ist daher zum atlantischen Ocean hin salziger als nach der Südsee zu, also westlich salziger als östlich.

2) In jedem der beiden grofsen Oceane giebt es ein nördliches Maximum von Salzgehalt und ein südliches; das nördliche steht weiter vom Aequator ab als das südliche. Das Minimum zwischen beiden fällt im atlantischen Ocean einige Grade nördlich vom Aequator, wahrscheinlich auch in der Südsee; allein unsere Beobachtungen lassen es nicht erkennen, da sie gerade in dieser geringen nördlichen Breite der Südsee mangelhaft sind.

3) Im atlantischen Ocean ist der westliche Theil salziger als der östliche; in der Südsee scheint durch die Länge kein Unterschied im Salzgehalt bedingt zu werden.

4) Das gröfste specifische Gewicht des atlantischen Oceans fand sich im nördlichen Maximo bei 40° westli-

cher Länge von Greenwich . . . . . . =1,02856
das der Südsee im südlichen Max. bei 119° =1,028081

Letzteres ist die einzige Beobachtung in der Südsee, wo sich das specifische Gewicht bis 1,028 erhob.

5) Von dem nördlichen Maximo nach Norden, und vom südlichen nach Süden nimmt das specifische Gewicht mit Zunahme der Breite beständig ab.

Es entsteht nun die Frage: Woher diese nördlichen und südlichen Maxima? — Warum giebt es nicht ein Maximum auf dem Aequator selbst, statt dafs dort das specifische Gewicht bedeutend geringer ist als in der Gegend der Maxima. Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir zuerst ausmachen, wodurch der Salzgehalt der Oberfläche bestimmt wird. Den vorzüglichsten Einflufs auf denselben übt wohl die Ausdunstung aus, und wir glauben, dafs wir durch sie den Umstand der Maxima nördlich und südlich zu erklären im Stande seyn werden. Die Ausdunstung nämlich wird wiederum bedingt durch die Sonnenwärme und durch den schnellen oder langsamen Wechsel der Luftschichten. Die Sonnenwärme wäre nun zwar am Aequator am bedeutendsten; allein der schnellere Wechsel der Luftschichten ist wiederum dort am wenigsten zu suchen. Es ist merkwürdig, dafs im atlantischen Ocean die Gegend des Minimums gerade mit der Gegend zusammenfällt, die von den Seefahrern so gefürchtet wird, nämlich mit der Gegend der fast beständigen Windstillen. Die Dünste, welche die brennende Sonnenhitze in die Luft steigen läfst, bleiben über der Wasserfläche schweben und verhindern die weitere Ausdehnung. Das Meer verliert weniger von seinen wäfsrigen Theilen und ist daher weniger salzig, als bei 22° nördlicher und 18° südlicher Breite, wo die in ihrer ganzen Frische wehenden Passatwinde die, in einer Sonnenhitze, die bekanntlich der unter dem Aequator wenig nachsteht, aufsteigenden Dünste sogleich weiter führt, und den neu sich bildenden Raum giebt, so dafs die Verdunstung

rasch vor sich geht. Daher der starke Salzgehalt des so schnell verdunstenden Wassers. Diefs würde auch den gröfseren Salzgehalt des westlichen Theils des atlantischen Oceans erklären, da bekanntlich, je näher den afrikanischen Küsten, desto anhaltender und von weiterem Umfange die Windstillen sind. In der Südsee findet dieser Umstand der gröfseren Windstillen nach Osten nicht statt, und daher ist auch dort der Einflufs der Länge auf den Salzgehalt so unmerklich.

VIII. *Ueber die Niveaudifferenz zwischen dem stillen und atlantischen Ocean.*

»Zu allen Zeiten und in allen Klimaten hat man von zwei benachbarten Meeren das eine für höher als das andere gehalten. Die Spuren dieser vulgären Meinung finden sich schon bei den Alten. Strabo berichtet, dafs man das Niveau des Meerbusens von Korinth bei *Lecheae* für höher hielt als das Niveau des Golfs von *Cenchreae* *). Er glaubte, dafs es sehr gefährlich sey, den peloponnesischen Isthmus dort zu durchstechen, wo die Korinther mittelst eigenthümlicher Maschinen die Schiffe über Land zogen. In Amerika, auf dem Isthmus von Panama, nimmt man gemeiniglich an, die Südsee sey höher als das Meer der Antillen. Diese Meinung gründet sich auf einen blofsen Schein. Nachdem man mehrere Tage gegen den Strom des *Rio Chagres* angekämpft hat, glaubt man viel höher gestiegen zu seyn, als man hernach von den bei *Cruces* liegenden Hügeln gegen *Panama* hinabsteigt. In der That kann nichts trüglicher seyn als das Urtheil, welches man nach einem langen

*) Strabo, *Lib. I. ed.* Siebenkees, *Vol. I. p.* 146. Livius, *Lib. XLII. cap.* 16.

und folglich sehr sanften Abhang über eine Niveaudifferenz fällt. In *Peru* kostete es mir Mühe meinen Augen zu glauben, als ich durch eine barometrische Messung fand, dafs die Stadt Lima 91 Toisen höher liege als der Hafen *Callao*. Und dennoch müfste die Felseninsel San Lorenzo durch ein Erdbeben ganz vom Wasser bedeckt werden, wenn der Ocean bis zur Hauptstadt Peru's vordringen sollte. Schon Don George Juan bekämpfte die Meinung von einer Niveaudifferenz zwischen dem grofsen Ocean und dem Antillen-Meer; er fand die Barometerstände gleich an der Mündung des Chagres und in Panama.«

»Die Unvollkommenheiten der meteorologischen Instrumente, deren man sich damals bediente, und der Mangel aller thermometrischen Correctionen bei Berechnung der Höhen, könnten noch einige Zweifel hinterlassen. Und diese Zweifel scheinen selbst einiges Gewicht erlangt zu haben, seitdem die französischen Ingenieure der Expedition nach Aegypten den Spiegel des rothen Meeres 6 Toisen höher als den des Mittelmeeres fanden. So lange indefs kein geometrisches Nivellement auf dem Isthmus von Panama ausgeführt ist, mufs man zu barometrischen Messungen seine Zuflucht nehmen. Die, welche ich an der Mündung des Rio Sinu, am Antillen-Meere, und an den Küsten der Südsee in Peru angestellt habe, beweisen, nach gehöriger Correction wegen der Temperatur, dafs, wenn eine Niveaudifferenz zwischen jenen zwei Meeren vorhanden ist, sie nicht über sechs bis sieben Meter hinausgehen kann.«

Diese Worte Alexander von Humboldt's, welche Derselbe in seinem *Essai politique sur le Royaume de la Nouvelle-Espagne* (*Vol. I. p.* 222.) bei Erörterung der Ausführbarkeit des für den Welthandel so wichtigen Projects einer Kanalverbindung jener beiden Oceane ausspricht, finden ihre Bestätigung in den Resultaten eines geodätischen Nivellements, welches in den Jahren

1828 und 1829 von dem Engländer Lloyd gemeinschaftlich mit dem Schweden Falmark, Kapitain in columbischen Diensten, im Auftrage des General Bolivar quer durch den Isthmus von Panama ausgeführt worden ist, um eben für die Anlegung eines Kanals oder Schienenwegs die pafslichste Linie auszumitteln. Aus dieser mit Sorgfalt und vorzüglichen Instrumenten gemachten Vermessung, von der die Details in der Bibliothek der K. Gesellschaft zu London niedergelegt sind, und ein kurzer Bericht in die *Philosophical Transactions f.* 1830, *p.* 59., eingerückt worden ist, hat sich nämlich die Niveaudifferenz zwischen dem stillen und atlantischen Meere als so unbedeutend ergeben, dafs Fluth und Ebbe schon hinreichen, sie bald positiv, bald negativ zu machen; ein Umstand, durch den die Frage, welches dieser beiden Meere höher sey, nothwendig von der abhängig wird, wie man den mittleren Wasserstand aus den periodischen Oscillationen zu bestimmen habe.

Ueber die letztere Bestimmung giebt es mehrere Meinungen, und folglich noch einige Ungewifsheit. Hr. Lloyd nimmt an, das mittlere Niveau liege genau in der Mitte zwischen dem höchsten und niedrigsten Wasserstand; eine Annahme, welche die Analogie aller kleinen Oscillationen für sich hat, und sich jedenfalls wohl wenig von der Wahrheit entfernen wird. Uebrigens leiden die Resultate der Messung dadurch keinen Eintrag, vielmehr geben sie Jedem die Mittel an die Hand, sie seiner eigenen Theorie anzupassen.

Eine sorgfältige und wiederholte Beobachtung des Steigens und Fallens der Meere an beiden Seiten des Isthmus hat zunächst zu folgenden Resultaten geführt.

Zu *Panama*, am Ufer der Südsee, beträgt der Unterschied zwischen dem Wasserstande bei Ebbe und Fluth, zwei Tage nach Vollmond, im Mittel 21,22 engl. Fufs, in einzelnen Fällen sogar 27,44 Fufs.

Zu *Chagres*, am westindischen Meer, findet sich dagegen dieser Unterschied nur =1,16 engl. Fuſs, sowohl in der trocknen als regnigten Jahreszeit. An beiden Orten tritt die Fluth gleichzeitig ein, bei Voll- und Neumond nämlich um 3[h] 20′ Nachmittags.

Diese Bestimmungen zum Grunde legend, zieht nun Hr. Lloyd aus den übrigen Ergebnissen seines Nivellements folgende Schlüsse.

1) Die Hochwasser-Marke zu Panama steht 13,55 englische Fuſs über der Hochwasser-Marke zu Chagres. Da nun der Unterschied zwischen Fluth und Ebbe zu Panama 10,61 Fuſs und zu Chagres 0,58 Fuſs beträgt, so ergiebt sich, gemäſs der obigen Annahme, daſs der mittlere Wasserstand der Südsee zu Panama 3,52 Fuſs höher liegt, als der des atlantischen Oceans zu Chagres.

2) Bei der Fluth, die an beiden Seiten des Isthmus gleichzeitig eintritt, steigt das stille Meer 10,61 Fuſs, und das atlantische 0,58 Fuſs über sein mittleres Niveau; mithin ist dann das erstere Meer (10,61—0,58+3,52) =13,55 Fuſs höher.

3) Zur Zeit der Ebbe, wo beide Meere um die genannten Gröſsen unter ihrem mittleren Niveau stehen, muſs folglich der Spiegel der Südsee (10,61—0,58—3,52) =6,51 Fuſs unter dem des atlantischen Meeres liegen.

Innerhalb zwölf Stunden steht demnach das stille Meer erstlich bei der Fluth um mehrere Fuſs höher als das atlantische Meer, dann kommt es mit diesem in Niveau, und bei fortwährendem Sinken stellt es sich endlich, zur Zeit der Ebbe, um eben so viele Fuſs unter ihn, als es früher über ihm gestanden hatte. In einem offenen Kanale, der beide Oceane verbände, würde demnach das Wasser abwechselnd sechs Stunden hindurch in das atlantische und eben so lang in das stille Meer flieſsen.

Durch dieses Nivellement wird dann hoffentlich ein

jeder Zweifel an der Niveaudifferenz der beiden Meere beseitigt seyn. Indeſs ist auch nach Hrn. Lloyd die Täuschung, mit welcher man von der atlantischen Küste aus zur Südsee hin in die Höhe zu steigen glaubt, sehr auffallend, und als Grund derselben führt er, auſser dem schon von Hrn. von Humboldt genannten, noch den an, daſs die Gegend, von wo aus man zuerst die hohe Kathedrale der Stadt Panama erblickt, ein Thal ist, welches mehrere Fuſs unter dem Niveau des Meeres liegt *), was eben zu dem Glauben verleitet, die Stadt sey auf einer Anhöhe erbaut.

Uebrigens bestätigt Hr. Lloyd die von Lionel Wafer schon vor einem Jahrhundert gemachte Bemerkung, daſs die Landenge von Darien von keiner zusammenhängenden Bergkette durchlaufen wird **). Es wird allgemein in Europa angenommen, sagt Hr. Lloyd, daſs der groſse Gebirgszug, welcher in Südamerika die Andeskette, und in Nordamerika die mexicanischen Berge und die Rocky Mountains bildet, ununterbrochen durch den Isthmus fortsetze. Dieſs ist jedoch keinesweges der Fall. Die nördlichere Cordillera löst sich an der Ostseite der Provinz Veragua in einzeln stehenden Bergen auf, die eine beträchtliche Höhe haben, ungemein schroff und rauh sind, und häufig eine fast senkrechte Wand von nacktem Fels darbieten. Auf diese folgen viele kegelförmige Berge, welche aus Savannen und Ebenen emporsteigen, und selten über eine Höhe von 300 bis 500 Fuſs

*) Der Isthmus von Panama hätte also darin einige Aehnlichkeit mit der Landenge von Suez, wo ebenfalls mehrere Thäler unter dem Spiegel des rothen Meeres liegen, ja zum Theil selbst unter dem des Mittelmeeres. Nach den Messungen der französischen Geodäten steht bekanntlich der Golf von Suez zur Fluthzeit 30,5, und zur Ebbezeit 25 Par. Fuſs über dem Mittelmeer bei Tyneh, zur Zeit der Ebbe, wo indeſs das Wasser bis zur Fluth nur um einen Fuſs steigt.

**) Al. v. Humboldt, *Essai politique etc. Vol. I. p.* 221.

hinausgehen *). Zwischen Chagres, am atlantischen Meer, und Chorrera, am Südseeufer, werden endlich diese konischen Berge weniger zahlreich, und es erscheinen Ebenen von großer Ausdehnung zwischen ihnen, hin und wieder mit einzelnen Reihen Hügel von unbedeutender Höhe und Größe. Hieraus ersieht man, daß die Stelle, wo das Festland von Amerika fast seine geringste Breite erreicht, auch dadurch ausgezeichnet ist, daß die große Gebirgskette, welche sich, mit wenigen Ausnahmen, von einem Ende dieses Continents bis zum andern erstreckt, hier auf wenige Meilen unterbrochen wird. Die Combination dieser beiden Umstände, fügt Hr. L. hinzu, macht den Isthmus von Panama ganz besonders zur Errichtung einer Verbindung beider Weltmeere geeignet.

Es ist übrigens nicht bloß die Landenge von Panama, welche eine Communication zwischen beiden Oceanen gestattet; vielmehr giebt es, wie Hr. v. Humboldt im zweiten Kapitel seines *Essai politique etc.* ausführlich entwickelt, im Ganzen neun Punkte in Amerika, wo eine solche Verbindung mehr oder weniger möglich ist. Sie bieten sehr verschiedenartige Vortheile dar, doch läßt sich, bevor man sie nicht *alle* mit Sorgfalt untersucht hat, nicht entscheiden, welcher den Vorzug verdiene. Vor einer solchen Untersuchung, zu der es indeß noch an genauen Materialien gebricht, sagt Hr. v. Humboldt, wäre es unvorsichtig, Kanäle zu graben durch die Isthmen von Guasacualco, Nicaragua, Panama oder Cupica. Jene neun Punkte, wie sie sich auf dem vierten Blatte des geographisch-physikalischen Atlasses von Hrn. v. Humboldt zusammengestellt finden, sind, nach der geographischen Breite geordnet, folgende:

*) Also eine ganz ähnliche Erscheinung wie die, welche der Altai in seiner westlichen Verlängerung zeigt. Man sehe den Aufsatz des Hrn. von Humboldt in dies. Ann. Bd. 18. S. 10. Der höchste Punkt in dem Nivellement des Hrn. Lloyd war *Maria Henrique*, 633,32 engl. Fuß über dem Meer. *P.*

1) Unter 54° 37' Nördl. Breite, in der Parelle der Königin-Charlotten-Insel, nähern sich die Quellen des *Friedens*- oder *Unjigah*-Fluſs bis auf sieben Lieues den Quellen des *Tacoutché-Tessé*, welchen man früher für identisch hielt mit dem *Columbiafluſs*. Der erstere ergieſst sich durch den *Sclavensee* und den *Mackenziefluſs* in das Eismeer; der letztere, der *Tacoutché-Tessé* oder *Fraser River* flieſst durch die *Birch-Bay*, etwa 60 Lieues nördl. von der Mündung des Columbiaflusses, in die Südsee. Die Stony-Mountains, welche die Quellen beider Flüsse trennen, sind nach *Mackenzie* nicht so hoch, daſs nicht eine Verbindung möglich wäre, die besonders für den Pelzhandel groſse Vortheile gewähren würde. — Unter 50° N. Br. bieten auch der *Nelson-Fluſs*, der *Saskashawan* und der *Missoury*, Flüsse, die sämmtlich am Fuſse des *Stony Mountains* entspringen, gleichfalls eine leichte Verbindung mit der Südsee dar.

2) Unter 40° N. Br. sind die Quellen des *Rio del Norte* oder *Rio Bravo*, der sich in den Golf von Mexico ergieſst, nur durch ein bergiges Gebiet von 12 bis 13 Lieues Breite von den Quellen des in den Meerbusen von Californien mündenden *Rio Colorado* geschieden.

3) Der Isthmus von *Tehuantepec*, der unter 16° nördlicher Breite die Quellen des *Rio Huasacualco* (*Goazacoalcos*) und des *Rio Chimalapa* enthält. Ersterer flieſst in den Golf von Mexico, letzterer in die Südsee. Der Höhenzug, welcher die Wasserscheide bildet, ist durch ein Thal unterbrochen. Schon Fernand Cortez nennt in einem Schreiben an Karl V. den Isthmus von *Tehuantepec* das *Geheimniſs der Durchfahrt*; und im J. 1814 decretirten die spanischen Cortes die Eröffnung eines Kanals daselbst.

4) Der groſse See von *Nicaragua*, welcher nicht allein mit dem See von *Leon* in Verbindung steht, sondern auch durch den Fluſs *San Juan* mit dem Antillen-Meer. Die Verbindung mit der Südsee würde sich

vermittelst Durchgrabung der Landzunge, welche den See vom Golf von *Papagayo* trennt, bewerkstelligen lassen.

5) Der Isthmus von *Panama*, der mehr als einen Verbindungspunkt darzubieten scheint, da man schon im J. 1528 den Vorschlag gethan, ihn durch Vereinigung der Flüsse *Caimito* und *Rio Grande* mit dem Rio Trinidad zu durchstechen *).

6) Geht man längs den Küsten der Südsee vom *Cap San Miguel* bis zum *Cap Corrientes* hinab, so trifft man die kleine Bucht von *Cupica*, die wegen eines neueren Kanalprojects sehr berühmt in Columbien geworden ist. Von der Bucht von Cupica bis zum *Embarcadero des Rio Naipi* (*Naipipi*) findet sich ein ganz ebener und zur Anlegung eines Kanals sehr geeigneter Landstrich von 5 bis 6 Seemeilen Breite. Der *Naipi*-Fluſs ist schiffbar und mündet unterhalb des Dorfes *Zitara* in den groſsen *Rio Atrato*, der sich in das antillische Meer ergieſst.

7) Im Innern der Provinz *Choco* vereinigt ein kleiner Gieſsbach, *Quebrada de la Raspadura*, den *Rio Noanama*, gewöhnlich *Rio San Juan* genannt, mit dem kleinen *Quibdo*-Fluſs. Der letztere, vergröſsert durch die Wässer des *Andagueda* und des *Rio Zitara*, bildet den *Rio Atrato*, der sich in's Meer der Antillen ergieſst, während der *Rio San Juan* in die Südsee mündet. Ein sehr thätiger Mönch, Pfarrer im Dorfe *Novita*, lieſs im Bette des genannten Baches einen kleinen Kanal graben, und durch diesen, während der Regenzeit schiffbaren, Kanal sind wirklich Canots mit Cacao beladen *von einem Meer*

*) Die projectirte Eisenbahn, welche auf der dem Aufsatz des Hrn. Lloyd hinzugefügten Karte verzeichnet ist, geht von *Panama* bis nahe zum Punkte, wo der *Rio Trinidad* sich in den *Rio Chagres* ergieſst, und ist etwa 34 englische Meilen lang; von da hat man etwa noch 12 Meilen auf dem Rio Chagres zu machen, bis man das Antillenmeer erreicht. Kürzer würde indeſs die Eisenbahn, wenn man sie von dem Zusammenfluſs jener beiden Ströme nach Chorrera führte.

in das andere gelangt. Hier haben wir also eine seit dem Jahre 1788 bestehende innere Schiffahrt, von der man bisher in Europa nichts gewufst hat.

8) Unter 10° südlicher Breite, zwei bis drei Tagereisen von *Lima*, gelangt man zu den Ufern des *Gual-laga-* (oder *Huallaga-*) Flusses, durch welchen man, ohne Umschiffung des Cap Horn, nach der Küste von Grand Para in Brasilien gelangen könnte. Die Quellen des *Rio Huanuco*, welcher in den Rio Gualiaga fliefst, sind bei Cinche nur vier oder fünf Lieues von den Quellen des sich in die Südsee ergiefsenden Rio Huaura entfernt. Selbst der *Rio Xauxa*, Nebenflufs des *Apurimac* oder *Ucayale*, entspringt bei Jauli, in geringer Entfernung von den Quellen des *Rio Rimac*, welcher durch die Stadt Lima fliefst. Die Höhe der peruanischen Cordilleren und die Beschaffenheit des Bodens machen hier zwar die Anlegung eines Kanals unmöglich; allein die Erbauung einer bequemen Landstrafse, von der Hauptstadt Peru's bis zum Rio Huanuco, würde den Transport der Waare nach Europa erleichtern, da sie durch die grofsen Ströme Ucayale und Guallaga leicht in sechs Wochen nach der Mündung des Amazonenflusses geführt werden können, während man, bei Umschiffung des Cap-Horn, vier Monate gebraucht, um dorthin zu gelangen.

9) Endlich ist auch vielleicht zwischen dem Golf S. George, am atlantischen Meere unter 45° und 47° südlicher Breite, und dem *Estero de Aysen*, unter 45° 28' südlicher Breite am stillen Meer, eine Verbindung möglich; wenigstens hat die spanische Regierung sich bereits im J. 1793 Hoffnung darauf gemacht, da sie damals den Hrn. M o r a l e d a eigends in dieser Absicht zur Untersuchung der Südküste von Chili aussandte. Die beiden Meerbusen bleiben indefs noch um 88 Lieues von einander entfernt. Uebrigens hat man in Europa schon im J. 1746 eine Communication zwischen der Bai St. Julien (50° 53' S.Br.) und dem stillen Meere vermuthet.

Es war hier nur die Absicht, die Linien, durch welche eine Verbindung zwischen den beiden grofsen Oceanen möglich ist, nahmhaft zu machen. Wer weitere Belehrung über diesen so interessanten Gegenstand sucht, findet sie in dem mehrmals genannten Werke des Hrn. von Humboldt.

Wiewohl es in der Natur der Sache liegt, dafs Meere, die in offner Verbindung mit einander stehen, keine grofse Niveaudifferenz zeigen können, so scheinen doch geringe Unterschiede, wie der, welcher nach Hrn. Lloyd's Nivellement zwischen dem stillen und atlantischen Oceane stattfindet, durch Strömungen und Winde herbeigeführt, nicht gar selten zu seyn. Einen Beleg dazu liefert die folgende Angabe, die ich einem meiner Freunde verdanke.

»Der Caledonische Kanal, durch das grofse Thal des schottischen Hochgebirges geführt, verbindet die Nordsee mit dem atlantischen Meere. Die Wasserscheide dieses Kanals bildet ein Gebirgssee, Loch Oich genannt. Im gewöhnlichen Sommer liegt der Spiegel desselben 94 Fufs engl. höher, als der gewöhnliche Fluthstand an der östlichen Kanalmündung bei Clachnacharry, unweit Invervefs am Loch Beauley, und nur 90 Fufs engl. höher, als der Fluthstand an der westlichen Kanalmündung bei Corpach, unfern Fort William. Es liegt mithin der gewöhnliche Fluthstand des atlantischen Meeres an der Westseite von Nord-Schottland 4 Fufs höher, als der entsprechende Spiegel der Nordsee an der Ostküste. Die Höhe der mittleren Fluthen wird zu 10 Fufs an beiden Punkten angegeben. Auf jeder Seite des Kanals von der Wasserscheide aus befinden sich 14 Schleusen, jede zu 8 F., zusammen eine Höhe von 112 F. gebend; der Ueberschufs dieser Höhe gegen die Niveau-Verschiedenheit des Wassertheilers und beider Meere wird auf die Ausgleichung der Veränderungen in dem Wasserstande mehrerer Gebirgsseen, welche der Kanal durchschneidet, und der Fluth und Ebbe der Meere verwendet.« (*P.*)

IX. *Auszug aus den officiellen Verhandlungen über die in Frankreich vorgenommene Berichtigung des in Europa bisher allgemein üblichen Coupellationsverfahrens, um Silberlegirungen auf ihren Gehalt an feinem Silber zu probiren.*

(Ausgezogen von Hrn. Geheimenrath Frick) *).

Der französische Finanzminister Graf Chabrol wurde durch die Beschwerden der französischen Münzmeister, welche sich darüber beklagten, daſs durch das bisherige Probirverfahren, mittelst der Coupellation, die Gehalte der von ihnen geprägten Münzsorten nicht richtig angegeben würden, veranlaſst, unterm 18. November 1829 eine Spezialcommission zur Prüfung dieser Beschwerden niederzusetzen.

Die Commission bestand, unter dem Vorsitz des Grafen Chaptal, aus dem Staatsrath Freville, den Academikern Thénard, Vauquelin (nach seinem Ableben Dulong) und Gay-Lussac, aus dem Professor der Oeconomie industrielle Say, aus dem Maître des requêtes Masson und aus dem Pariser Banquier Benoit Fould. Sie erhielt den Auftrag, das bisher im Laboratorium der Münzen zu Paris übliche Verfahren, Silber zu probiren, zu prüfen, Abänderungen, die bei diesem Verfahren nützlich werden dürften, anzugeben, und sich über die Folgen zu äuſsern, die eine neue Probirmethode auf die Handelsverhältnisse Frankreichs haben könnte.

Die Commission lieſs nun Silberlegirungen von ver-

*) Von demselben Verfasser wird in einem der nächsten Hefte der *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleiſses in Preuſsen* eine ausführliche Uebersetzung dieser Abhandlung erscheinen. *P.*

schiedenen Gehalten, die mit grofser Sorgfalt auf synthetischem Wege aus chemisch reinem Silber und Kupfer erzielt waren, deren Gehalte man also genau kannte durch die Pariser Münzwardeine, durch die Pariser Wardeine für den Handelsstand, durch die in den gröfseren Städten Frankreichs angestellten Wardeine für die Stempelungsämter, und durch die Wardeine der vorzüglichsten Münzstätten Europa's, zu verschiedenen Malen auf die bisher übliche Weise probiren. — Sie erhielt dadurch die Ueberzeugung:

1) Dafs wenn man das feine Silber zu einem Gehalt von $\frac{1000}{1000}$ annimmt, bei einem Gehalt von $\frac{900}{1000}$, welchen die französischen Silbermünzen enthalten sollen, die bisherigen Silberproben den Gehalt mit einem Verlust von $\frac{4 \text{ bis } 5}{1000}$, also nur zu $\frac{895 \text{ bis } 896}{1000}$ angeben.

2) Dafs der Gehalt des feinen Silbers zu $\frac{1000}{1000}$ durch das bisherige Probirverfahren nur beinah richtig herausgebracht wird; dafs bei diesem Silber der Gehaltsverlust durch das Coupellationsverfahren kein volles Tausendtheil beträgt, dafs der Gehaltsverlust aber bei Legirungen von $\frac{950}{1000}$ bis $\frac{500}{1000}$ auf $\frac{5}{1000}$ steigt, dafs er von da ab bis zu Legirungen von $\frac{100}{1000}$ sich wieder vermindert und bei der letztgenannten beinah Null ist.

3) Dafs durch das bisherige Coupellationsverfahren die Gehalte im Allgemeinen zu gering angegeben werden.

4) Dafs das Coupellationsverfahren sehr ungleich ausgeübt wird, indem die Gehalte, die die verschiedenen Wardeine angeben, höchst selten übereinstimmen, ja dafs selbst wiederholte Proben ein und desselben Wardeins selten gleiche Ergebnisse geben.

5) Dafs die Differenzen der Gehaltsangaben im Auslande noch weit gröfser, als in Frankreich sind; dafs zum Beispiel eine Legirung, die $\frac{900}{1000}$ fein Silber enthält, durch die Pariser Münzwardeine zu einem Gehalt von $\frac{895}{1000}$, durch den Wiener Münzwardein zu einem Gehalt von

$\frac{898}{1000}$, durch den Münzwardein in Madrid zu einem Gehalt von $\frac{893}{1000}$, und durch den Münzwardein in Neapel zu einem Gehalt von $\frac{891}{1000}$ angegeben wird.

6) Daſs diese Differenzen der Gehaltsangaben gröſstentheils in der Ausübung des Coupellationsverfahrens, welche bei jedem Wardein anders ist, ihren Grund haben.

7) Daſs die Verluste, welche die Proben gegen den wahren Gehalt einer Legirung angeben, dadurch vermieden werden können, wenn ein jeder Wardein sich für sein Probirverfahren Berichtigungstabellen entwirft. — Er hat sich zu diesem Zweck genaue richtige Legirungen nach verschiedenen Gehalten aus reinem Silber und Kupfer auf synthetischem Wege zu bereiten, und diese auf seine Weise durch die Coupellation zu prüfen. — Die Differenzen zwischen dem Gehalt, den die Proben geben, und dem bekannten wirklichen Gehalt dieser Legirungen, sind den Gehalten, die die Proben von einer unbekannten Legirung angeben, wieder zuzurechnen. — Zum Beispiel: Er habe eine synthetisch richtig zusammengesetzte Legirung von $\frac{900}{1000}$ fein Silber und $\frac{100}{1000}$ Kupfer probirt, und durch die ihm eigenthümliche Ausübung des Coupellationsverfahrens nur einen Gehalt von $\frac{895}{1000}$ gefunden, so wird er, wenn er in der Folge den Gehalt einer unbekannten Legirung durch die Probe zu $\frac{895}{1000}$ gefunden hat, $\frac{5}{1000}$ zu rechnen, und einen Gehalt von $\frac{900}{1000}$ angeben müssen.

8) Daſs aber auch dieses Probirverfahren unsicher ist, weil der Wardein vielleicht nicht immer ein Mal wie das andere arbeitet, seine Proben zum Beispiel bald heiſser, bald kälter abtreibt, und dadurch Differenzen entstehen können, die die Berichtigungstabellen nicht ausgleichen.

Die Specialcommission schlug daher vor, ein neues Probirverfahren, das sogenannte Probirverfahren auf dem nassen Wege, welches ein Mitglied der Commission, Hr. Gay-Lussac, entdeckt, schon seit längerer Zeit angewendet und höchst genau gefunden hatte, für die Folge zu benutzen.

Das Verfahren selbst ist sehr einfach, wird leicht erlernt, und verlangt nur die Fertigkeit, genau wiegen und messen zu können.

Es begründet sich auf die Eigenschaft des Silbers, dafs wenn es in Salpetersäure aufgelöst ist, es durch eine Auflösung von Kochsalz oder durch Chlorwasserstoffsäure zu unauflöslichem Chlorsilber niedergeschlagen wird. Aber anstatt das Gewicht des Chlorsilbers zu bestimmen (welches Verfahren hinsichtlich des richtigen Trocknens des Niederschlags nicht allein viel zu lang, sondern auch viel zu unsicher seyn würde), so bestimmt man das Gewicht der Kochsalzauflösung, die zum Niederschlag nöthig gewesen ist. Man bereitet sich zu diesem Zweck eine Flüssigkeit aus Kochsalz und Wasser (oder aus Hydrochlorsäure und Wasser) in solchen Verhältnissen, dafs 100 Grammen der Flüssigkeit vollständig und genau zwei Grammen reines Silber (das heifst von einem Gehalt von $\frac{1000}{1000}$), die in Salpetersäure aufgelöst sind, niederschlagen. Eine so bereitete Flüssigkeit giebt unmittelbar den wahren Silbergehalt jeder Legirung von Silber und Kupfer durch das Gewicht an, das man davon verbraucht, um zwei Grammen der Legirung, die in Salpetersäure aufgelöst sind, niederzuschlagen. Wenn zum Beispiel 90,5 Grammen der Flüssigkeit nöthig sind, um die zwei aufgelösten Grammen der Legirung niederzuschlagen, so ist der Gehalt der letzteren an feinem Silber $\frac{905}{1000}$. Die Beendigung der Arbeit ist sehr bestimmt am Aufhören der Trübung zu bemerken, die, so lange noch $\frac{0,5}{1000}$ fein Silber in der Auflösung ist, durch das Zugiefsen der Kochsalzauflösung in der Silberauflösung entsteht. Die Arbeit selbst dauert nicht lange, und in geübten Händen kaum länger als das Abtreiben (Coupelliren). Vor der letztgedachten Arbeit hat sie den Vorzug, dafs sie von Jedermann leichter auszuführen ist, und nicht einer so langen Zeit bedarf, um erlernt zu werden. Ganz besonders nützlich wird sie

aber

aber Denjenigen, die täglich nur wenige Proben zu machen haben, und dabei an Zeit und Kosten ersparen werden. Endlich sind die Gehaltsangaben dieses Verfahrens sehr sicher, und man kann bei dessen Anwendung verlangen, dafs der Gehalt bis auf ein halbes Tausendtheil richtig angegeben werde.

Hinsichtlich der Zweckmäfsigkeit und Anwendbarkeit dieses Verfahrens für die Zukunft war die Specialcommission völlig einstimmiger Meinung; hinsichtlich der Folgen ihrer allgemeinen Einführung auf die Handelsinteressen Frankreichs, glaubte jedoch nur die Mehrheit der Commission, dafs sie nicht nachtheilig seyn würden.

Die Münzcommission, unter dem Vorsitz des Grafen von Sussy, das Bureau de commerce et des colonies, unter dem Vorsitz des Grafen Beugnot, berichteten später einstimmig zum Vortheil des neuen Probirverfahrens, so wie hinsichtlich der Unschädlichkeit der Einführung auf die inneren und äufseren Handelsverhältnisse Frankreichs.

Auf den Antrag des Finanzministers Montbel erschien nun unterm 6. Juni 1830 eine Ordonnanz von Karl X., welche bestimmte:

1) Dafs jeder Wardein für die von ihm angegebenen Gehalte verantwortlich sey, ihm aber die Wahl des Verfahrens, nach welchem er sie bestimmen will, überlassen bleibe.

2) Dafs alle nach dem Gesetz vom 9. Brumaire des Jahres 6 in der Pariser Münze zu machende Gegenproben von Barrensilber und Silberwaaren für den Handel nur auf dem nassen Wege zu machen seyen.

3) Dafs Proben und Gegenproben über den Gehalt der in den Königl. Münzstätten ausgeprägten Münzsorten ebenfalls nur auf dem nassen Wege gemacht werden sollen. — Dafs es der Münzcommission in einzelnen Fällen zwar freistehen solle, das alte Verfahren mit Benutzung der Berichtigungs-

tafeln beim Probiren des Silbergeldes beizubehalten, daſs aber, sobald die Proben die Gehalte höher oder niedriger, als es die gesetzliche Bestimmung erlaubt, angeben, die Verification immer auf dem nassen Wege geschehen müsse.

Die Herren. Gay-Lussac und d'Arcet sind übrigens vom Finanzminister aufgefordert worden, sobald als möglich ein neues Handbuch der Probirkunst herauszugeben, worin das neue Verfahren, auf dem nassen Wege zu probiren, mit allen später aufgefundenen Hülfsmitteln und Erleichterungen ausführlich und genau beschrieben ist.

Zusatz. Nach dem Druck der officiellen Verhandlungen, aus welchen so eben ein Auszug mitgetheilt worden ist, hat Hr. Gay-Lussac das Probir-Verfahren auf nassem Wege noch mehr verbessert, und so vereinfacht, daſs jeder Unerfahrene es leicht und mit Sicherheit ausüben kann. Nach diesem einfacheren Verfahren ist nur *eine* Wägung nöthig, die des zu prüfenden Silbers. Dieſs wird in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel in Salpetersäure aufgelöst und durch eine Kochsalzlösung von bestimmter Stärke, die man in einer graduirten Pipette abmiſst, gefällt. Durch starkes Umschütteln der Flüssigkeit in der Flasche ballt sich das Chlorsilber so zusammen und setzt sich so gut ab, daſs die darüberstehende Flüssigkeit schnell klar wird. Man setzt dann durch eine andere Pipette ein Maaſs einer schwächeren Kochsalzauflösung von bestimmter Stärke hinzu, um sich durch eine neue Trübung zu überzeugen, ob alles Silber gefällt worden oder nicht. Hat man im Anfange zu viel Kochsalzauflösung hinzugesetzt, so kann man die Wirkung von einem oder mehreren Maaſsen derselben durch eine gehörige Zahl von Maaſsen einer Auflösung von salpeter-

saurem Silberoxyd von entsprechender Stärke wieder aufheben. Richtet man das Gewicht der zu prüfenden Legirung so ein, dafs der darin enthaltene wahrscheinliche Silbergehalt durch die mittelst der Pipette abgemessene Kochsalzlösung gefällt wird, was sehr leicht aus einer zu diesem Zweck berechneten Tafel zu ersehen ist, so giebt, wenn zehn Proben auf einmal geprüft werden, diefs Verfahren in weit kürzerer Zeit bestimmte Resultate, als die Cupellation. Jeder, der die vielen von Hrn. Gay-Lussac scharfsinnig erdachten kleinen Handgriffe bei Ausübung dieses Verfahrens auf dem *Bureau de Garantie* gesehen hat, wo diefs Verfahren die Cupellation schon seit einiger Zeit ganz verdrängt hat, mufs den Wunsch fühlen, dafs Derselbe sie recht bald in den *Annales de chimie et de physique*, noch vor der Herausgabe seines Handbuchs der Probirkunst, umständlich beschreiben möge.

H. R.

XI. *Ueber die Verbindungen des Ammoniaks mit wasserfreien Salzen; von Heinrich Rose.*

Das Ammoniak wird im trocknen Zustande von vielen Substanzen aufgenommen; es verhält sich indessen in diesen Verbindungen auf eine andere Weise wie in den wasserhaltigen Salzen, die es mit Sauerstoffsäuren bildet. Es verbindet sich mit vielen wasserfreien Salzen, mit flüchtigen Chlormetallen und mit trocknen Sauerstoffsäuren. In dieser Abhandlung soll nur von den Verbindungen des Ammoniaks mit wasserfreien Salzen geredet werden, von denen ich so viele dargestellt und untersucht habe, als mir nöthig schien, um die Gesetze kennen zu lernen, nach welchen es sich mit denselben verbindet.

Das Verfahren, um die Verbindungen des Ammoniaks mit wasserfreien Salzen darzustellen, ist zwar ganz

einfach, doch erfordert es sehr viel Zeit. Das Ammoniakgas wurde zuerst durch ein Gefäfs geleitet, das mit Aetzkali angefüllt war, und aus diesem trat es noch in eine Röhre, die ebenfalls Aetzkali in groben Stücken enthielt, ehe es über das wasserfreie gewogene Salz strömen konnte. Ueber dieses wurde es dann so lange geleitet, bis sich bei wiederholter Wägung keine Gewichtszunahme zeigte. Das Salz war in eine längliche Kugel gelegt, an welcher sich auf beiden Seiten lange Röhren von engem Durchmesser befanden, und war in diesem Apparate gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt. Bei der Gewichtsbestimmung der Verbindung war der Apparat stets sorgfältig verkorkt. Hierdurch wurde indessen die Gewichtszunahme immer ein wenig geringer gefunden, als sie in der That betrug, da der Apparat vor dem Versuche mit atmosphärischer Luft, nach dem Versuche hingegen mit Ammoniakgas angefüllt war. Die Behandlung des Salzes mit Ammoniak geschah gewöhnlich nur in der Kälte; und wenn eine Erhitzung dabei entstand, so wurde nur ein langsamer Strom von Ammoniakgas über die Verbindung geleitet. Das Ammoniak wurde im Anfange gewöhnlich sehr schnell, und später sehr langsam von den Salzen absorbirt, so dafs selbst bei solchen Substanzen, welche das Ammoniak mit grofser Begierde aufnahmen, dennoch der Versuch oft zwei Tage hinter einander fortgesetzt werden mufste, ehe bei wiederholten Wägungen keine Gewichtszunahme gefunden wurde.

Verbindungen von schwefelsauren Salzen mit Ammoniak.

Schwefelsaures Manganoxydul-Ammoniak. Wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul absorbirt das Ammoniak sehr allmälig, weshalb auch keine Erhitzung dabei stattfindet. Das Salz zerfällt dabei zu einem Pulver

von ganz weifser Farbe, das jedoch, wenn es in einer geschmolzenen Glasröhre aufbewahrt wird, nach sehr langer Zeit eine bräunliche Farbe annimmt. 0,751 Grm. des Salzes nahmen 0,328 Grm. Ammoniak auf, oder 100 Th. 43,68 Theile Ammoniak. Wird nach den neusten Bestimmungen das Atomengewicht des Mangans zu 345,9 angenommen (Jahresbericht von Berzelius für 1828, S. 126.), so stimmt diefs mit einem Verhältnisse von einem Atom schwefelsauren Manganoxydul mit vier Atomen (NH^3) oder zwei Doppelatomen Ammoniak überein. (Ein Doppelatom Ammoniak, $\overline{N}H^3$, entspricht einem Atom Kali.) Hiernach würden 100 Th. des Salzes 45,30 Theile Ammoniak aufnehmen. — Diese Verbindung verliert an der Luft, wie fast alle andere, von denen die Rede seyn wird, das Ammoniak. Wird sie in Wasser aufgelöst, so scheidet sich Manganoxydul ab, das sehr bald braun wird. Beim Glühen verliert die Verbindung das Ammoniak, während sie ganz weifs wird, wenn sie auch vorher bräunlich gewesen ist, und löst sich dann vollständig im Wasser auf. In dieser Hinsicht verhält sie sich anders als die meisten der folgenden Verbindungen, die durch Erhitzung eine theilweise Zersetzung erleiden.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak. Das wasserfreie schwefelsaure Zinkoxyd nimmt das Ammoniak sehr begierig und unter starker Wärmeentwicklung auf. Es schwillt dabei zu einem weifsen Pulver an. 0,410 Grm. des wasserfreien Salzes absorbirten 0,210 Grm. Ammoniak, oder 100 Th. des ersteren 51,22 Th. des letzteren. Diefs sind 5 einfache Atome Ammoniak gegen 1 Atom des schwefelsauren Salzes, nach welchem Verhältnisse der Berechnung nach 100 Th. des Salzes 53,37 Th. Ammoniak aufnehmen. — In Wasser löst sich diese Verbindung nicht vollständig, sondern mit Zurücklassung von Zinkoxyd auf. Wird sie geglüht, so fängt sie an zu kochen, indem sich Ammoniak, aber keine sichtbare Spur

von Wasser entwickelt, und es bildet sich eine geringe Menge eines Sublimats von schweflichtsaurem Ammoniak; der Rückstand ist dann im Wasser nicht vollständig mehr löslich.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Das wasserfreie schwefelsaure Kupferoxyd absorbirt mit grofser Heftigkeit das Ammoniak; die fast weifse Farbe desselben verwandelt sich in kurzer Zeit in die blaue Farbe, welche dem auf nassem Wege bereiteten schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak eigenthümlich ist. Es findet dabei eine starke Erhitzung statt, und das Volum des Salzes vergröfsert sich aufserordentlich. 0,541 Grm. des Salzes nahmen 0,292 Grm. Ammoniak auf, oder 100 Th. des Salzes 53,97 Th.; in einem zweiten Versuche absorbirten 0,547 Grm. des Salzes 0,291 Grm. Ammoniak, oder 100 Theile des ersteren 53,20 Th. des letzteren. Diefs sind gegen 1 Atom des wasserfreien Salzes 5 Atome Ammoniak; der Berechnung nach würden dann 100 Th. des Salzes 53,77 Th. Ammoniak aufnehmen. Das wasserfreie schwefelsaure Kupferoxyd, dessen Farbe fast weifs ist, erhält also durch Absorption von Ammoniak eine blaue Farbe, wie durch Wasser, nur sind die Nüancen der blauen Farbe in beiden Fällen verschieden. Ein analoges Verhalten findet bei andern Verbindungen, von denen weiter unten die Rede seyn wird, nicht statt. — Die Verbindung löst sich vollständig im Wasser mit der blauen Farbe auf, welche den Kupferoxydauflösungen eigenthümlich ist, wenn sie mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt werden. Wird die Verbindung mäfsig geglüht, so schmilzt sie unter Entwicklung von vielem Ammoniak; zugleich bildet sich dabei etwas Wasser und ein Sublimat von schwefelichtsaurem Ammoniak. Als Rückstand bleibt dann unzersetztes schwefelsaures Kupferoxyd, das mit vielem Kupfer gemengt ist, und daher braun aussieht.

Man erhält bekanntlich eine ähnliche Verbindung im

krystallisirten Zustande, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd mit flüssigem Ammoniak behandelt. Sie enthält aber neben dem Ammoniak auch Wasser, und besteht, nach einer Untersuchung von Berzelius, aus 1 Atom schwefelsauren Kupferoxyds, vier einfachen oder zwei Doppel-Atomen Ammoniak und 1 Atom Wasser. In diesem Falle hat sich also das schwefelsaure Kupferoxyd zugleich mit Ammoniak und Wasser verbunden, und wenn man die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der der wasserfreien vergleicht, so sieht man, dafs in ersterer statt 1 At. Wasser 1 einfaches Atom Ammoniak enthalten ist.

Schwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak. Das wasserfreie schwefelsaure Nickeloxyd absorbirt mit grofser Heftigkeit und unter starker Erhitzung das Ammoniak; es schwillt dabei zu einem weifsen Pulver an, das einen kleinen Stich in's Violette, aber durchaus nicht in's Grüne oder Blaue hat. Das Volumen vermehrt sich dabei sehr. Als ein nicht ganz wasserfreies Salz einem Strome von Ammoniakgas ausgesetzt wurde, so wurde aus demselben das Wasser ausgetrieben. Ob diefs eine Wirkung des Ammoniaks oder der erfolgten Erhitzung war, lasse ich unausgemacht. 0,481 Grammen des wasserfreien Salzes erhielten durch Ammoniak eine Gewichtsvermehrung von 0,317 Grm., oder 100 Th. des Salzes verbanden sich mit 65,91 Theilen Ammoniak; also 6 Atomen oder 3 Doppel-Atome vom Ammoniak mit 1 Atom des Salzes, denn nach diesem Verhältnisse würden sich 100 Theile desselben mit 66,27 Th. Ammoniak verbinden. — Die Verbindung löst sich im Wasser mit blauer Farbe, und mit Zurücklassung von grünem Nickeloxydhydrat auf. Mäfsig erhitzt giebt sie viel Ammoniak, es bildet sich dabei etwas schweflichtsaures Ammoniak und Wasser; das Salz wird bei plötzlicher Erhitzung an einigen Stellen schwarz, indem Nickel reducirt wird, aber nur dann, wenn noch nicht alles Ammoniak verjagt worden ist. Ist diefs

der Fall, so bleibt der Rückstand gelb. Löst man den Rückstand auf, so bleibt eine kleine Menge Nickel als schwarzes Pulver ungelöst zurück.

Schwefelsaures Kobaltoxyd-Ammoniak. Das wasserfreie schwefelsaure Kobaltoxyd nimmt ebenfalls unter starker Erwärmung Ammoniak auf. Es nimmt dabei an Volumen ganz aufserordentlich zu, und schwillt zu einem weifsen Pulver an, das nur einen sehr kleinen Stich in's Röthliche hat. 0,543 Grm. des Salzes verbanden sich dabei mit 0,361 Grm. Ammoniak, also 100 Th. mit 66,48 Theilen Ammoniak. Diefs entspricht ebenfalls einer Verbindung von 1 Atom des Salzes mit 6 Atomen oder 3 Doppel-Atomen Ammoniak; denn dieser Berechnung zufolge müfsten sich 100 Th. des Salzes mit 66,33 Th. Ammoniak verbinden. — Die Verbindung löst sich im Wasser mit röthlicher Farbe und mit Zurücklassung von grünem Kobaltoxydhydrat auf. Mäfsig geglüht schmilzt sie, wird blau, giebt viel Ammoniak und einen geringen Sublimat von schweflichtsaurem Ammoniak.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak. Auch das wasserfreie Cadmiumoxyd absorbirt unter starker Erhitzung und Vergröfserung des Volums das Ammoniak; es schwillt dabei zu einem weifsen Pulver an. 0,723 Grm. des Salzes nahmen 0,352 Grm. Ammoniak auf, oder 100 Theile des ersteren 48,69 Th. Ammoniak. Auch diese Verbindung besteht daher aus 1 Atom des schwefelsauren Salzes und 6 Atomen oder 3 Doppel-Atomen Ammoniak, denn in dieser würden 100 Th. des Salzes mit 49,56 Th. Ammoniak verbunden seyn. — Die Verbindung löst sich nicht klar, sondern mit Hinterlassung von Cadmiumoxyd auf. Mäfsig geglüht giebt sie viel Ammoniak und nur einen sehr geringen Sublimat von schweflichtsaurem Ammoniak ab.

Schwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak. Das schwefelsaure Silberoxyd nimmt nur sehr langsam das Ammoniak auf; es entsteht dabei eine kaum zu bemerkende

Erwärmung. Die Verbindung bildet ein weifses Pulver. 0,770 Grm. des Salzes nahmen nur 0,091 Th. Ammoniak auf, oder 100 Th. nur 11,82 Th. In einer Verbindung von 1 Atom des Salzes mit zwei Atomen oder einem Doppel-Atom Ammoniak würden 100 Th. des Salzes 10,99 Theile aufgenommen haben. — Die Verbindung löst sich vollständig im Wasser auf. Wird sie mäfsig erhitzt, so entweicht aus ihr das Ammoniak, und zugleich sublimirt etwas schweflichtsaures Ammoniak. — Eine Verbindung von schwefelsaurem Silberoxyd mit noch einmal so viel Ammoniak, als die hier beschriebene, hat C. G. Mitscherlich auf nassem Wege dargestellt (diese Annalen, Bd. 9. S. 413.).

Verbindungen von salpetersauren Salzen mit Ammoniak.

Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak. Wird über salpetersaures Silberoxyd Ammoniakgas geleitet, so ist die Einwirkung sehr heftig; es entsteht gleich im Anfange eine solche Erhitzung, dafs das Salz schmilzt; später entsteht dann eine weifse Masse, die zusammenhängend ist, und kein Pulver, wie die andern hier beschriebenen Verbindungen, bildet. 1,012 Grm. vom salpetersauren Silberoxyd nahmen 0,298 Grm. Ammoniak auf, oder 100 Theile des Salzes 29,55 Th. Ammoniak. Diese Verbindung besteht aus einem Atom des Salzes mit 6 Atomen oder 3 Doppel-Atomen Ammoniak, denn der Berechnung nach würde diese aus 100 Th. des Salzes mit 30,21 Th. Ammoniak bestehen. — Sie löst sich vollständig im Wasser auf. Wird sie erhitzt, so entweicht zuerst das Ammoniak, und dann wird das Salz durch die Hitze auf die bekannte Weise zersetzt. — Mitscherlich d. J. hat auf nassem Wege eine ähnliche Verbindung, nur mit einem geringeren Ammoniakgehalt, dargestellt (diese Ann. Bd. 9. S. 413.).

Von den Salzen, welche ich im wasserfreien Zustande mit Ammoniak zu verbinden suchte, nehmen folgende nichts davon auf: schwefelsaure Talkerde, salpetersaures Natron, salpetersaure Baryterde, phosphorsaures Kupferoxyd, und zweifach chromsaures Kali, welches letztere ich wegen des Ueberschusses der Säure wählte.

Verbindungen von Chlormetallen mit Ammoniak.

Von den Verbindungen des Chlors mit den Metallen, deren Oxyde Basen bilden, verhalten sich viele hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Ammoniak gerade wie Sauerstoffsalze gegen dasselbe, weshalb sie hier füglich angeführt werden können.

Calciumchlorid - Ammoniak. Vom Calciumchlorid war es schon seit sehr langer Zeit bekannt, dafs es begierig das Ammoniakgas absorbire. Das geschmolzene Chlormetall nimmt zwar dasselbe schnell auf, aber es dauert sehr lange, bis die Absorption vollendet ist. Die Stücke des Salzes zerfallen dabei zu einem weifsen Mehle, dessen Volum das des Salzes wohl um das 20fache übersteigt. Um 0,997 Grm. des Salzes mit Ammoniak vollständig zu sättigen, mufste das Gas zwei volle Tage hindurch darüber geleitet werden; es wurden 1,186 Grm. Ammoniak aufgenommen, oder 100 Th. des Salzes verbanden sich mit 118,96 Th. Ammoniak. Diefs entspricht einer Verbindung von 1 Atom des Salzes mit 8 Atomen oder 4 Doppel-Atomen Ammoniak, in welcher der Berechnung nach sich 100 Th. Chlorcalcium mit 122,80 Th. Ammoniak verbinden. — Die Verbindung löst sich vollständig im Wasser auf. Bei mäfsiger Hitze verliert die Verbindung den Ammoniakgehalt vollständig.

Strontiumchlorid - Ammoniak. Das Strontiumchlorid absorbirt im wasserfreien Zustande das Ammoniakgas eben so begierig, wie das Calciumchlorid; es wird dadurch ein

weifses, lockeres Pulver von sehr grofsem Volum gebildet. 0,783 Grm. des Salzes verbanden sich mit 0,662 Grm. Ammoniak, oder 100 Th. des ersteren mit 84,52 Th. des letzteren. Diefs entspricht ebenfalls einer Verbindung von einem Atome des Salzes mit 8 Atomen oder 4 Doppel-Atomen Ammoniak, in welcher 100 Th. Strontiumchlorid sich mit 86,68 Th. Ammoniak verbinden würden. — Bei Erhitzung verliert diese Verbindung das Ammoniak.

Kupferchlorid-Ammoniak. Das Kupferchlorid absorbirt zwar sehr begierig das Ammoniak, aber wie beim Calciumchlorid dauert es sehr lange, ehe das Salz damit vollständig gesättigt ist. Das braune Chlorid wird sehr bald schön blau, von derselben Nüance, wie das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak, und das Volum wird aufserordentlich vergröfsert. 2,357 Grm. des Salzes nahmen 1,737 Grm. Ammoniak auf, oder 100 Th. des ersteren 73,70 Th. des Gases. In einer Verbindung von 1 Atom Kupferchlorid mit 6 Atomen oder 3 Doppel-Atomen Ammoniak sind 100 Th. des Salzes mit 76,74 Theilen Ammoniak verbunden. — Die Verbindung löst sich vollkommen klar zu einer blauen Flüssigkeit im Wasser auf. Der Luft ausgesetzt, wird sie, während sie Ammoniak verliert, grün. Erhitzt, wird sie zuerst grün, während sie Ammoniak giebt, dann schmilzt sie und wird braun; es sublimirt sich dabei Chlorwasserstoff-Ammoniak. Wenn die Ammoniakentwicklung aufhört, besteht der Rückstand aus geschmolzenem Kupferchlorür.

Nickelchlorid-Ammoniak. Das trockne Nickelchlorid schwillt stark auf, wenn Ammoniakgas darauf geleitet wird. Es bildet dann unter Erhitzung ein Pulver von sehr grofsem Volum, und von fast rein weifser Farbe, bei welcher kaum ein schwacher Stich in's Violette zu bemerken ist. 0,306 Grm. des Salzes absorbirten 0,229 Grm. Ammoniak, oder 100 Theile 74,84 Th. des Gases. Diese Verbindung entspricht, wie die vorhergehende, einer Zusammensetzung von 1 Atom des Chlormetalles

mit 6 Atomen oder 3 Doppel-Atomen Ammoniak, denn in dieser würden 100 Th. mit 79,20 Th. Ammoniak verbunden seyn. — In Wasser löste sich diese Verbindung nicht vollständig auf; sie gab damit eine bläuliche Flüssigkeit und liefs grünes Nickeloxydhydrat unaufgelöst zurück. Geglüht verlor sie Ammoniak. Zuletzt bildet sich etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak, deshalb aber auch reducirte sich etwas Nickel.

Das Nickelchlorid, das zu diesem Versuche angewandt worden war, wurde auf die Weise bereitet, dafs trocknes Chlorgas über fein zertheiltes metallisches Nikkel geleitet wurde. Es fand dabei eine sehr lebhafte Feuererscheinung statt; das gebildete Nickelchlorid bildete gelbe krystallinische Schuppen, welche dem Musivgold ähnlich waren, und sich wie dieses, zwischen den Fingern gestrichen, weich und talkartig anfühlen liefsen. Im Anfange schien es ganz unauflöslich im Wasser zu seyn, ward es aber längere Zeit der Luft ausgesetzt, so wurde es grün, und dann löste es sich im Wasser auf.

Kobaltchlorid-Ammoniak. Auch das trockne Kobaltchlorid nimmt sehr begierig und unter Erwärmung das Ammoniak auf; die blaue Farbe desselben verschwindet ganz, es bildet sich ein voluminöses weifses Pulver, das einen nur sehr schwachen Stich in's Röthliche hat. 0,473 Grammen des Kobaltchlorids nahmen 0,248 Grm. Ammoniak auf, oder 100 Th. des Chlorids 52,43 Th. des Gases, was einer Verbindung von 1 Atom des Salzes mit 4 Atomen oder zwei Doppel-Atomen Ammoniak entspricht, in welcher sich 100 Theile Kobaltchlorid mit 52,84 Th. Ammoniak verbinden. — Mit etwas Wasser übergossen wird diese Verbindung sogleich grün; mehr Wasser bildet eine rothbraune Flüssigkeit und ein grünes Kobaltoxyd bleibt dabei ungelöst. Geglüht läfst diese Verbindung viel Ammoniakgas entweichen, es bildet sich etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak und etwas Wasser;

sie wird blau und löst sich im Wasser nicht vollständig mehr auf.

Das Kobaltchlorid, das zur Darstellung dieser Verbindung angewandt wurde, war bereitet worden, indem Chlorgas über fein zertheiltes metallisches Kobalt geleitet worden war; es wurden dadurch blaue Krystallschuppen erzeugt, und es zeigte sich dabei eine Feuererscheinung.

Bleichlorid-Ammoniak. Das Bleichlorid nimmt äuſserst langsam eine geringe Menge von Ammoniak auf. Es verliert dabei nicht seine weiſse Farbe, und nimmt nur wenig an Volum zu. Nach sehr langem Darüberleiten des Ammoniakgases nahmen 1,515 Grm. Bleichlorid nur 0,141 Grm. Ammoniak auf, oder 100 Th. Bleichlorid 9,31 Th. des Gases, welche es durch Erhitzung leicht wieder verliert. Dieſs entspricht einer Verbindung von 1 Atom des Chlormetalles mit 1 $\frac{1}{2}$ Atomen oder $\frac{3}{4}$ Doppel-Atomen Ammoniak, in welcher 100 Th. des Salzes sich mit 9,27 Th. Ammoniak verbinden würden.

Silberchlorid-Ammoniak. Im geschmolzenen Zustand scheint das Silberchlorid nur eine höchst unbedeutende Menge von Ammoniakgas zu absorbiren. Aber auch im ungeschmolzenen trocknen Zustande absorbirt das Silberchlorid dasselbe sehr langsam ohne merkliche Erwärmung, unter sehr geringer Volumvermehrung und ohne sonst eine sichtbare Veränderung zu erleiden. In einem Versuche absorbirten 1,2275 Grm. 0,2125 Grm. Ammoniak; in einem andern Versuche 0,642 Grm. Silberchlorid 0,115 Grammen Ammoniak, oder 100 Th. Silberchlorid nahmen nach dem ersten Versuche 17,31 Th., nach dem zweiten 17,91 Th. Ammoniak auf. Dieſs entspricht einer Verbindung von 1 At. Silberchlorid mit 3 At. oder 1 $\frac{1}{2}$ Doppel-Atomen Ammoniak, in welcher 100 Th. des Chlormetalls sich mit 17,92 Th. Ammoniak verbinden würden. Wurde die Verbindung geschmolzen, so verlor sie alles Ammoniak.

Quecksilberchlorür-Ammoniak. Das Quecksilberchlorür wird durch die Einwirkung des Ammoniakgases schwarz; durch sehr geringe Erhitzung verschwindet indessen die schwarze Farbe, während Ammoniak entweicht; es bleibt daher reines unverändertes Quecksilberchlorür zurück. Auch durch längeres Liegen an der Luft wird die Verbindung wieder weiſs, indem das Ammoniak vollständig entweicht, doch bleibt sie längere Zeit erst hellgrau, und es dauert bei gröſseren Mengen einige Tage, ehe aus der Verbindung alles Ammoniak entfernt wird. Wird die schwarze Verbindung in einer Atmosphäre von Ammoniakgas sublimirt, so verliert sie vollständig in derselben das Ammoniak, und es sublimirt reines Quecksilberchlorür; nur nach ganz vollständigem Erkalten wird dasselbe wieder schwarz, wenn Ammoniakgas in hinreichender Menge zugeleitet wird. Auch durch Uebergieſsung mit Säuren, besonders mit Chlorwasserstoffsäure, wird die Verbindung durch Verlust des Ammoniaks weiſs und in reines Chlorür verwandelt. Das durch Sublimation bereitete Quecksilberchlorür absorbirt nur sehr wenig Ammoniak, ungeachtet es dadurch ganz schwarz wird; um eine vollständige Verbindung zu erhalten, muſste das auf nassem Wege bereitete Quecksilberchlorür angewandt werden. 1,382 Grm. davon nahmen 0,102 Grm. Ammoniak auf, oder 100 Th. des Chlorürs 7,38 Th. Ammoniak, was einer Verbindung von 1 Atom des Chlorürs mit 1 Atom oder einem $\frac{1}{2}$ Doppel-Atom Ammoniak entspricht, in welcher 100 Th. Quecksilberchlorür mit 7,21 Theilen Ammoniak verbunden sind.

Quecksilberchlorid-Ammoniak. In der Kälte absorbirt das Quecksilberchlorid auſserordentlich langsam das Ammoniak. 0,865 Grm. gepulvertes Quecksilberchlorid nahmen 0,050 Grm. Ammoniakgas auf, nachdem dasselbe während zweier Tage beständig darüber geleitet worden war; 100 Th. des Chlorids hatten sich also mit 5,78 Th. Ammoniak verbunden. Man erhält indessen die Verbin-

dung sehr schnell, wenn man das Quecksilberchlorid bei sehr gelinder Hitze in einer Atmosphäre von Ammoniakgas schmilzt, und es darin erkalten läfst. Die Verbindung unterschied sich im Aeufsern nicht sehr vom Quecksilberchlorid; sie löste sich indessen nicht im Wasser auf. Wurde sie lange mit vielem Wasser gekocht, so wurde das Ungelöste gelblich, wie diefs auch der Fall bei der bekannten basischen ammoniakalischen Quecksilberchlorid-Verbindung der Fall ist; welche in den Apotheken weifses Präcipitat genannt wird, mit der die dargestellte in der Zusammensetzung Aehnlichkeit hat, nur dafs sie wasserfrei ist, und nur halb so viel Ammoniak, aber noch einmal so viel Chlor wie jene enthält. Mit einer Auflösung von Kali übergossen, wurde die Verbindung nicht roth, sondern nur, wie das weifse Präcipitat, schwach gelblich. Erhitzt schmolz sie und verflüchtigte sich in Tropfen, wie Quecksilberchlorid allein, und verlor dabei sehr wenig oder fast gar kein Ammoniak; nach dem Schmelzen verhielt sie sich gegen Wasser wie vor dem Schmelzen. Nur eine Auflösung von reinem Kali färbte sie im letzteren Falle im Anfange sehr schwach schwarz wegen einer sehr geringen Menge von gebildetem Quecksilberchlorür; aber bald darauf wurde sie dadurch gelblich. 2,408 Grm. der Verbindung wurden in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure behandelt; da aber hierdurch keine klare Auflösung erfolgte, so wurde durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber gefällt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde, um allen freien Schwefelwasserstoff zu entfernen, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, und dann durch salpetersaure Silberoxydauflösung 2,368 Grm. Silberchlorid erhalten. Die Verbindung enthielt also auf 100 Theile Quecksilberchlorid 6,80 Th. Ammoniak oder 1 At. Quecksilberchlorid gegen 1 Atom oder $\frac{1}{2}$ Doppel-Atom Ammoniak. Der Berechnung nach enthält eine solche Verbindung auf 100 Th. Quecksilberchlorid 6,27 Th. Ammoniak.

Antimonchlorür-Ammoniak. Im festen Zustande absorbirt das Antimonchlorür schwer das Ammoniakgas; schmilzt man es aber in einer Atmosphäre von diesem Gase und läfst es darin erkalten, so erhält man leicht eine Verbindung von Antimonchlorür und Ammoniak. Sie ist ein fester, spröder Körper, der nicht leicht an der Luft zerfliefst, wie das Antimonchlorür, wenn er auch sehr lange derselben ausgesetzt wird. Schwach erhitzt verliert er den Ammoniakgehalt gänzlich, schmilzt und verwandelt sich in reines Antimonchlorür. 1,675 Grm. der Verbindung wurden in Weinsteinsäure aufgelöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt, und aus derselben durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon gefällt; die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit wurde erst mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, und dann durch salpetersaure Silberoxydauflösung 2,833 Grm. Silberchlorid daraus erhalten. 100 Th. vom Antimonchlorür waren also mit 8,19 Th. Ammoniak verbunden, oder 1 Atom des Chlorürs mit 2 Atomen oder einem Doppel-Atom Ammoniak; der Berechnung nach müfsten dann 100 Th. des Chlorürs mit 7,29 Th. Ammoniak verbunden seyn.

Von den Chlormetallen, welche ich im wasserfreien Zustande mit Ammoniak zu verbinden suchte, absorbiren Natriumchlorid und Baryumchlorid nichts davon.

Aehnlich den Chlormetallen gegen Ammoniak verhalten sich Brom- und Jod-, so wie auch Cyan-Metalle, von denen ich indessen nur sehr wenige hinsichtlich ihres Verhaltens zum Ammoniakgase geprüft habe.

Quecksilberbromid-Ammoniak. In der Kälte wird das Quecksilberbromid durch Ammoniak nicht sichtbar verändert; wird es indessen in einer Atmosphäre von Ammoniakgas bei gelinder Hitze geschmolzen, und läfst man es darin erkalten, so nimmt es, wie das Quecksilberchlorid, Ammoniak auf. Es wurde durch keine genaue Analyse ausgemittelt wie grofs die Menge des absorbirten

Am-

Ammoniaks war. 0,879 Grm. des Bromids erhielten eine Gewichtszunahme von 0,030 Grm.; da aber während des Schmelzens gewifs etwas vom Bromid sich verflüchtigt hatte, so kann das Resultat des Versuchs nicht genau seyn. Man kann indessen wohl annehmen, dafs die Verbindung der des Quecksilberchlorids mit Ammoniak analog zusammengesetzt ist, welcher sie in ihren Eigenschaften ähnelt. Bestände sie aus 1 Atom Bromid mit 1 At. oder $\frac{1}{2}$ Doppel-Atom Ammoniak, so würden 100 Theile des Bromids mit 4,78 Th. Ammoniak verbunden seyn; der Versuch gab nur 3,41 Th. Ammoniak gegen 100 Th. Bromid.

Quecksilberjodid-Ammoniak. Die rothe Farbe des Quecksilberjodids verwandelt sich bald durch Einwirkung des Ammoniakgases in eine schmutzigweifse, und als im Jodid gar keine rothe Punkte mehr zu sehen waren, erfolgte keine fernere Gewichtszunahme. 0,784 Grm. des Jodids nahmen 0,055 Grm. Ammoniak auf, oder 100 Th. des ersteren 7,01 Th. Ammoniak. Diefs entspricht einer Verbindung von 1 Atom des Jodids mit 2 Atomen oder 1 Doppel-Atom des Ammoniaks, in welcher 100 Theile des Jodids mit 7,54 Theile Ammoniak verbunden sind. Sie unterscheidet sich sehr von der Verbindung des Quecksilberchlorids mit Ammoniak, in welcher das Ammoniaks ehr fest gebunden ist, und selbst nicht einmal durch Erhitzung daraus vertrieben werden kann. Im Quecksilberjodid-Ammoniak indessen ist das Ammoniak noch weit loser gebunden, als im Quecksilberchlorür-Ammoniak; denn bringt man ersteres an die Luft, so erhält nach sehr wenigen Augenblicken das weifse Pulver an vielen Stellen rothe Punkte, und nach wenigen Stunden ist es vollkommen roth, und hat alles Ammoniak vollständig verloren.

Quecksilbercyanid-Ammoniak. Das Quecksilbercyanid nimmt das Ammoniak aufserordentlich langsam auf. Als 0,760 Grm. vom Cyanid nach sehr langer Behand-

lung mit Ammoniak 0,060 Grm. davon aufgenommen hatten, wurde der Versuch nicht länger fortgesetzt, weil es zu viel Zeit erfordert hätte, ihn zu beendigen, da bei jeder neuen Wägung die Gewichtszunahme nur einige Milligrammen betrug. Ich lasse es daher unausgemacht, ob bei fernerer Behandlung mit Ammoniak das Cyanid vielleicht 2 Atome oder einen Doppel-Atom davon absorbirt hätte, in welcher Verbindung 100 Th. des Cyanids 13,43 Th. Ammoniak aufnehmen. Als der Versuch abgebrochen wurde, waren nur etwas mehr als die Hälfte davon absorbirt worden, denn 100 Th. Cyanid hatten 7,90 Th. Ammoniak aufgenommen. Im Wasser löste sich die Verbindung vollständig auf; erhitzt verlor sie das Ammoniak, und dann erfolgte durch die Erhitzung die bekannte Zersetzung des Cyanids.

Kaliumeisencyanür absorbirt nicht das Ammoniakgas, und erleidet durch dasselbe in der Kälte keine Veränderung.

Da Eisenoxyd in der Natur ammoniakhaltig, aber freilich zugleich auch wasserhaltig angetroffen wird, so versuchte ich, einige Metalloxyde mit Ammoniak in der Kälte zu verbinden, was aber nicht gelang. Ich untersuchte indessen nur Kupferoxyd und Zinkoxyd hinsichtlich ihres Verhaltens in der Kälte zum Ammoniak.

Aus den in dieser Abhandlung angeführten Thatsachen geht hervor, dafs viele Sauerstoffsalze, so wie viele der ihnen in den meisten Eigenschaften ähnlichen Verbindungen des Chlors mit den Metallen, deren Oxyde Basen bilden, sich mit Ammoniak verbinden können, während andere Sauerstoffsalze und Chlormetalle, die ihnen sehr ähnlich sind, kein Ammoniak aufnehmen. So verbindet sich schwefelsaures Manganoxydul mit Ammoniak, während die demselben so ähnliche schwefelsaure Talkerde kein Ammoniak aufnimmt; eben so absorbiren Calciumchlorid und Strontiumchlorid grofse Mengen des Ammoniaks, während Baryumchlorid sich mit keiner Spur

davon verbindet. Es geht ferner aus den angeführten Versuchen hervor, dafs ein wasserfreies Salz, wenn es eine Verbindung mit Ammoniak eingeht, sich immer in bestimmten Verhältnissen mit denselben verbindet, dafs aber Salze, die in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind, oft zwar in gleichen Verhältnissen, sehr oft aber auch in ungleichen Verhältnissen das Ammoniak aufnehmen, so dafs das Ammoniak mit den wasserfreien Salzen sich nicht nach einem bestimmten Gesetze verbindet, nach welchen man die Zusammensetzung solcher Verbindungen a priori bestimmen könnte. Das Ammoniak verhält sich gegen die wasserfreien Salze, und gegen die diesen ähnlichen Chlormetalle wie eine höchst schwache Base; von fast allen trennt es sich schon gröfstentheils oder gänzlich beim Liegen an der Luft oder bei höchst geringer Erwärmung. Nur die Verbindungen des Quecksilberchlorids und des Quecksilberbromids mit Ammoniak, die bei Erhitzung das Ammoniak nicht verlieren, machen hiervon eine Ausnahme, weshalb diese eigentlich zu einer andern Klasse von Ammoniakverbindungen gezählt werden müssen.

Die Verbindungen des Ammoniaks mit wasserfreien Sauerstoffsalzen, und den diesen ähnlichen Chlormetallen haben die auffallendste Aehnlichkeit mit den Verbindungen dieser Salze mit Wasser. Das Wasser verbindet sich auch nicht mit allen Salzen, denn Salze, die in ihren Eigenschaften höchst ähnlich sind, enthalten theils Wasser, theils nicht. So wie Calciumchlorid viel Ammoniak absorbirt, während Chlorbaryum keine Spur davon aufnimmt, eben so kann auch schwefelsaure Kalkerde Krystallisationswasser enthalten, während schwefelsaure Baryterde sich nicht damit verbindet. Auch das Krystallisationswasser ist in allen Verbindungen mit Salzen in bestimmten Verhältnissen enthalten, doch nehmen oft Salze, die in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind, sehr ungleiche Verhältnisse davon auf. Das Wasser kann ferner in seinen Verbindungen mit Salzen als eine Base, aber als

eine sehr schwache betrachtet werden, die sich aus diesen Verbindungen schon meistentheils durch schwaches Erwärmen verjagen läſst *).

*) Im Julihefte der *Annales de chimie et de physique* von diesem Jahre hat Hr. Persoz eine Arbeit bekannt gemacht, die, wie die obige, die Verbindungen des Ammoniaks mit Chloriden zum Gegenstand hat. Für die von ihm untersuchten Verbindungen hat derselbe folgende Zusammensetzung gefunden:

Verbindung des Ammoniak mit:	Formel.	Chlorid	Ammoniak
		in 100 Gewichtstheilen gefunden.	
Chlorkiesel . . .	$1\,Si\,Cl^3 + 9\,NH^3$	62,441	37,559
Chloraluminium .	$1\,Al\,Cl^3 + 6\,NH^3$	72,359	27,641
Arsenikchlorür . .	$1\,As\,Cl^3 + 4\,NH^3$	84,082	15.918
Phosphorchlorür .	$1\,P\,Cl^3 + 8\,NH^3$	67,024	32.976
Chlortitan . . .	$1\,Ti\,Cl^2 + 6\,NH^3$	65.861	34,139
Zinnchlorid . . .	$1\,Sn\,Cl^2 + 4\,NH^3$	79.556	20.444
Antimonsuperchlorid	$1\,Sb\,Cl^5 + 12\,NH^3$	79,350	26,050
Chromchlorid . .	$1\,Cr\,Cl^3 + 4\,NH^3$	79,647	20.353

Diese Verbindungen, von denen die mit Chlorkiesel, nach Hrn. P., eine der Hitze widerstehende starre weiſse Substanz ist, kommen sämmtlich in gewöhnlicher Temperatur zu Stande. Folgende Chlormetalle gehen nach ihm diese Verbindung mit Ammoniak, nur in erhöhter Temperatur ein: Chlorzink, Antimonchlorür, Cyanchlorür, Uranchlorid, Wismuthchlorid, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid.

Die Verbindungen mit Zink- und mit Kupferchlorid haben nach ihm die Zusammensetzungen $2CuCl + NH^3$ und $2ZnCl + NH^3$, d. h. enthalten halb so viel Ammoniak, als zur Sättigung der Chlorwasserstoffsäure nöthig wäre, die aus dem Chlor der Chloride entstehen könnte.

Alle diese Resultate stimmen gar nicht, oder nur in wenigen Punkten mit denen überein, welche Prof. H. Rose theils in diesem und in einem früheren Aufsatz (diese Ann. Bd. 92. S. 57.) bekannt gemacht hat, theils in Kurzem bekannt machen wird; noch vielmehr entfernen sie sich aber von diesen in Bezug auf das Calciumchlorid. Dieſs Chlorid, welches nach Prof. Rose's Versuchen gerade die gröſste Menge Ammoniak, das 1,22fache seines Gewichts absorbirt, soll sich, nach Hrn. Persoz, im frisch geschmolzenen Zustande gar nicht oder nur dann, wenn es Eisenchlorid eingemengt enthält, mit Ammoniak verbinden. Eben so auffallend ist es, daſs Hr. P. das merkwürdige Verhalten des Titanchlorid-Ammoniaks bei Erhitzung, und die dabei stattfindende Ausscheidung des Titans in Metallgestalt nicht wahrgenommen hat. (Ann. Bd. 92. S. 58.)

Obgleich die flüchtigen Chloride sich schon in gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak verbinden, wie auch Hr. P. bemerkt, so hat derselbe doch bei deren Darstellung stets Hitze angewandt, die Prof. Rose sorgfältig vermieden, da einige, wie das Titanchloridammoniak, durch sie zersetzt werden können.

P.

XI. *Ueber die Gewinnung des Selens aus dem Selenschwefel.*

Professor Mitscherlich hat in seiner Abhandlung über die Selensäure*) eine Methode angegeben, um das Selen ans dem Selenblei zu gewinnen, die darin besteht, dafs er dasselbe mit einem gleichen Gewichte Salpeter schmilzt. So sehr auch diese Methode ihrem Endzwecke entspricht, so ist sie doch für die Gewinnung des Selens aus dem Selenschwefel nicht anwendbar, und wir besitzen hiefür nur eine brauchbare Vorschrift von Berzelius **), der dasselbe durch die Behandlung mit kaustischem Kali ausscheidet. In den Fällen jedoch, wo nur wenig Selen mit vielem Schwefel vermischt vorkommt, wie diefs z. B. in den Bodensätzen der Bleikammern zur Bereitung der Schwefelsäure vorkommt, wird die Anwendung dieser Vorschrift zu mühsam und zu kostspielig. Hr. Magnus hat hiezu folgendes Verfahren mit gutem Erfolge angewendet.

Der fein gepülverte selenhaltige Schwefel wird mit seinem 8fachen Gewicht gepülverten Braunstein gemengt, und in einer Retorte erhitzt. Hiedurch oxydirt sich aller Schwefel zu schweflichter Säure, das Mangan reducirt sich zu Manganoxydul, und das Selen sublimirt in den Hals der Retorte. Hat man einen Ueberschufs von Mangansuperoxyd angewendet, so oxydirt sich das Selen wiederum, wenn alle schweflichte Säure entwichen ist, und findet sich dann in schönen Krystallen als selenichte Säure im Halse der Retorte. Die sich entwickelnde schweflichte Säure leitet man durch Wasser, wo, wenn bei zu grofser Hitze selenichte Säure mit übergehen sollte, diese

*) Diese Annalen, Bd. 9. S. 623.

**) A. a. O. Bd. 8. S. 423.

von der vorhandenen schweflichten Säure wieder reducirt und als metallisches Selen niedergeschlagen wird. Es ist fast unmöglich zu vermeiden, dafs beim Beginn der Operation etwas Schwefel mit übersublimire; von diesem mufs man dann das Selen entweder durch nochmaliges Glühen mit Braunstein, oder durch die Behandlung mit kaustischem Kali befreien, oder beide auflösen und nachher das Selen mit der bei der Operation erhaltenen schweflichten Säure reduciren. Die dunkel Rothglühhitze reicht hin, um alles Selen zu sublimiren, weshalb man sehr gut Glasretorten anwenden kann, die, da die Masse in denselben nicht schmilzt, sondern pulverförmig bleibt und sich nachher leicht ausschütten läfst, wiederholt gebraucht werden können; doch ist nicht zu bezweifeln, dafs auch gufseiserne Retorten bei der Operation im Grofsen sich mit gutem Erfolge werden anwenden lassen.

XII *Ueber die Chloroxalsäure.*

In der am 27. September gehaltenen Sitzung der Pariser Academie der Wissenschaften hat Hr. Dumas eine Abhandlung über eine neue Verbindung vorgelesen, welche er *Chloroxalsäure* (*acide chloroxalique*) nennt, und welche man erhält, wenn man krystallisirbare Essigsäure uner dem Einflufs des Sonnenlichts mit einem Ueberschufs von Chlor behandelt *). Das Folgende ist ein Auszug aus dieser Abhandlung.

Wenn man trocknes Chlor in einer trocknen Fla-

*) Das Essigsäure-Hydrat ($H^6C^4O^3+\dot{H}$) kann als eine Verbindung gleicher Volume Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas angesehen werden. Hr. Dumas hatte vermuthet, dafs sich, bei Einwirkung von Chlor auf diefs Hydrat, Chlorwasserstoffsäure und ein Chlorkohlenstoff bilden würde; allein diese Vermuthung hat sich nicht bestätigt.

sche mit einer geringen Menge concentrirter Essigsäure in Berührung bringt und die Flasche in Sonnenschein stellt, so entwickeln sich bald weiſse Dämpfe, welche sich zu einer an den Wänden der Flasche herabflieſsenden Flüssigkeit verdichten. Das Chlor verschwindet, und, wenn die Säure in Ueberschuſs da ist und die Sonne recht hell scheint, wird die Flasche nach funfzehn bis zwanzig Minuten farblos. Oeffnet man nun die Flasche, so findet man sie mit Chlorwasserstoffsäure und einem sehr stechenden Dampf erfüllt; allein die übrigen Producte, welche sich gebildet haben, können nicht leicht von der überschüssigen Essigsäure getrennt werden.

Bringt man dagegen die Essigsäure in das Chlor, und zwar in geringerer Menge als zur Zerstörung des sämmtlichen Chlors erforderlich ist, so erhält man, auſser der Chlorwasserstoffsäure, ein neues Product, welches an der Innenseite der Flasche krystallisirt. Wenn die Flasche den Tag hindurch im Sonnenschein gestanden hat, geschieht die Krystallisation gegen den Abend und in der Nacht. Die Krystalle setzen sich entweder als Dendriten oder deutlich und isolirt ab; sie sind farblos, und einige haben wohl einen halben Zoll in der Seite. Es sind rhomboïdale Blättchen. Um sie aus der Flasche zu nehmen, treibt Hr. Dumas mittelst eines durch eine Röhre verlängerten Blasebalgs so viel atmosphärische Luft hinein, daſs das überschüssige Chlor und die Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben werden. Er wäscht alsdann die Flasche mit etwas destillirtem Wasser aus, und verdampft dasselbe im luftleeren Raum, neben zwei Gefäſsen, von denen das eine Aetzkalk, und das andere concentrirte Schwefelsäure enthält. Der Rückstand von dieser Verdampfung ist eine krystallinische Masse, ist die neue Verbindung, welche man, wegen ihrer groſsen Zerflieſslichkeit, durch Verdampfung der Flüssigkeit an freier Luft nicht erhalten haben würde, eben so wenig, wie durch Verdampfung in der Wärme, weil sie sehr flüchtig ist

und in der Wärme, bei Gegenwart von Wasser, zum Theil zersetzt wird. Auch kann man sie nicht aus den Gefäſsen erhalten, wenn darin ein merklicher Ueberschuſs von Essigsäure befindlich ist, selbst wenn das Chlor an den Wänden eine sehr reichliche Menge von Krystallen erzeugt hat. Vermöge des Ueberschusses der Säure behält die Masse ihren flüssigen Zustand lange Zeit im Vacuo. Zwar erkennt man am Geschmack die Gegenwart der neuen Verbindung; allein die Krystallisation tritt unvollständig oder gar nicht ein, selbst nach Verlauf von vierzehn Tagen. Bei einem wohlbereiteten Product und ohne Ueberschuſs von Essigsäure geschieht dagegen die Krystallisation in einigen Stunden. Hat man in die Gefäſse zu viel Essigsäure gebracht, so kann man wieder Chlor hineinleiten und dieselben auf's Neue dem Sonnenlicht aussetzen. Dieſs Mittel gelingt zuweilen; aber gewöhnlich giebt es ein schwer krystallisirendes Product. Die genausten Verhältnisse sind, nach Hrn. Dumas, auf ein Liter trocknen Chlors höchstens neun Decigrammen krystallisirende Essigsäure von +14 bis 15° C. Nach einmaliger Verdampfung ist diese Verbindung nicht immer rein; gewöhnlich ist sie mit Oxalsäure verunreinigt. Um sie zu reinigen, bringt man sie in die Temperatur 45 bis 50° C. Sie schmilzt alsdann, und die darin enthaltene Oxalsäure bleibt fest. Man filtrirt sie dann und bringt sie auf einige Stunden in's Vacuum. Sie krystallisirt nun auf's Neue und enthält wenig oder gar keine Oxalsäure.

Die Chloroxalsäure ist starr und krystallisirt in Rhomben von nahe 80° und 100°. Sie ist ausnehmend zerflieſslich. Bei der Destillation giebt sie Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und einen kohligen Rückstand. Ein Theil derselben verfliegt unzersetzt. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist nach Hrn. Dumas:

Chlor	2	Atome . . .	48,8
Kohlenstoff	2	- . . .	16,6
Sauerstoff	3	- . . .	33,2
Wasserstoff	2	- . . .	1,4
			100,0 *).

Diese Säure ist vollkommen farblos und geruchlos. Auf der Zunge bringt sie eine stechende Empfindung hervor, in der man schwierig den Geschmack einer Säure erkennt; die Zunge wird dabei augenblicklich weifs, wie vom oxygenirten Wasser. Nach diesem Eindruck bleibt ein aromatischer und bitterer Geschmack. Die Chloroxalsäure übt eine starke Reaction auf die Pflanzenfarben aus, röthet die Lackmustinktur stark. Sie ist bis gegen 45° C. flüssig, und krystallisirt bei 44° C. Geschmolzen und langsam erkaltet, krystallisirt sie in voluminösen Rhomben. Im Vacuo erhitzt, kommt sie bei 200° C. in's Sieden, und verflüchtigt sich gänzlich in Gestalt weifser Dämpfe, welche sogleich an den Wänden der Glocke wie Reif vom schönsten Glanze krystallisiren. Unter dem gewöhnlichen Druck mufs also ihr Siedepunkt bei etwa 300° C. liegen. Sie ist sehr löslich in Aether, der sie aus ihrer wäfsrigen Lösung aufnimmt. Die chloroxalsauren Salze sind sehr löslich; Hr. Dumas hat einige von ihnen untersucht, doch sind die besonderen Eigenschaften dieser Salze, wie der Verfasser sagt, der Aufmerksamkeit der Academie nicht werth. (*Journ. de chim. med. Année VI. p.* 659.)

*) Diese Zusammensetzung entspräche demnach einer Verbindung von Oxalsäure (C^2O^3) und Chlorwasserstoffsäure (Cl^2H^2). Eine Verbindung von Chlor und Oxalsäure, eine Flüssigkeit, die aus dem Zusammentreten beider Körper im trocknen Zustande entsteht, und vom Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure zersetzt wird, hat bekanntlich schon Döbereiner dargestellt, verdiente indefs wohl näher untersucht zu werden. *P.*

XIII. *Ueber einige Erscheinungen bei Fällung der Eisensalze durch neutrale kohlensaure Alkalien; von E. Soubeiran.*

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de physique, T. XLIV. p.* 325.)

Zwei lösliche Salze geben bei wechselseitiger Zersetzung gewöhnlich zwei neue Salze von gleichem Sättigungsgrade. Die kohlensauren Alkalien machen aber eine Ausnahme von dieser Regel; denn sie geben oft Niederschläge, die entweder keine Kohlensäure enthalten, oder weniger als sie müfsten.

In den Lösungen von Kalk, Baryt, Strontian, Yttererde, Beryllerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Ceriumoxyd, Nikkeloxyd *), Bleioxyd, Silberoxyd, Uranoxyd, und wahrscheinlich Zirkonerde, bringen neutrales kohlensaures Kali und Natron Niederschläge hervor, die ihnen proportional zusammengesetzt sind. Zinkoxyd, Kupferoxyd und Magnesia geben basische Salze und Kohlensäure. Aus Zinnoxydul- und Zinnoxydsalzen wird, unter Entweichen von Kohlensäure, nur Hydrat gefällt; und eben so verhält es sich mit den Gold-, Platin- und Chromsalzen, wahrscheinlich auch mit denen des Titans, des Tellurs und der Begleiter des Platins.

Es bleiben nur noch die Erscheinungen bei Fällung der Quecksilber-, Wismuth-, Antimon- Alaunerde und Eisenoxydsalze zu untersuchen. Die letzteren hat Hr. S. zunächst zum Gegenstand seiner Untersuchung gewählt.

Fällt man Eisenoxydulsalze durch neutrales kohlensaures Alkali, so entsteht, unter Aufbrausen, ein weifser Niederschlag von kohlensaurem Oxydul, von gleicher Sät-

*) Die Nickeloxydsalze gehören, nach Setterberg's Erfahrungen, nicht in diese Klasse. Man sehe diese Ann. Bd. 95. S. 56. *P.*

tigungsstufe, wie das fällende Alkali; er verändert aber bald seine Natur, wird erst grün und dann rothbraun, in welchem Zustand er von den ältern Chemikern *Crocus Martis aperitivus* genannt wurde. Da die Chemiker seit Robiquet allgemein annehmen, dafs der Eisensafran nichts anderes als Eisenoxydhydrat sey, so bereitete Hr. S. diesen Körper nach dem gewöhnlichen Verfahren, wusch ihn gut aus und liefs ihn nun, damit er die volle Einwirkung der Luft erfahre, in dünnen und stets nafs gehaltenen Schichten unter öfterem Umrühren drei Monate lang in einem feuchten Keller stehen.

Der so bereitete Eisensafran löste sich aber dennoch mit Aufbrausen in Säuren, gab bei der Destillation Wasser und Kohlensäure, und liefs rothbraunes Eisenoxyd zurück. Er enthielt keine Spur von Eisenoxydul, denn seine Lösung gab mit rothem Eisencyankalium kein Berlinerblau, reducirte Goldlösung nicht, und lieferte mit Aetzammoniak von Anfang bis zu Ende einen rothbraunen Niederschlag.

0,5 Grm. Eisensafran, im Vacuo getrocknet und dann geglüht, hinterliefsen 0,357 Gramm. Eisenoxyd. Dieselbe Menge in einem zweckmäfsigen Apparat geglüht, gab, mit Chlorcalcium aufgefangen, 0,1 Grm. Wasser. 1 Grm. in dem Gasapparate der HH. Gay-Lussac und Liebig kalt durch verdünnte Salzsäure zersetzt, lieferten, nach allen Correctionen, 0,042 Litres, d. h. 0,083 Grm. Kohlensäure.

Der Eisensafran besteht demnach aus:

Eisenoxyd	71,4	Sauerstoff:	21,64	3,64
Wasser	20,0		17,78	3
Kohlensäure	8,3		6,02	1
	99,7			

Alles Wasser ist nothwendig mit dem Eisenoxyd zu Hydrat, $\dddot{F}H^3$, verbunden *). Der Rest des Eisenoxyds bildet mit der Kohlensäure eine Verbindung, in welcher

*) Der Brauneisenstein ist nur $\dddot{F}^2 H^3$. P.

der Sauerstoff des Oxyds sich zu dem der Säure wie 0,61 zu 1 verhält. Wäre es das basische kohlensaure Salz, welches sich bei Oxydation des Eisenoxyduls ohne Abscheidung von Kohlensäure bildet, so müfste das Verhältnifs =0,75:1 seyn, was sich dem Resultate hinlänglich nähert, um angenommen zu werden. Ich glaube indefs nicht, sagt Hr. Soubeiran, dafs das kohlensaure Eisenoxyd einen wesentlichen Bestandtheil des Eisensafrans ausmacht. Es bildet sich in dem Maafse, als das Eisenoxydul Sauerstoff absorbirt, und wird durch die fortgesetzte Einwirkung der feuchten Luft langsam zersetzt. Das Verhältnifs, in welchem es sich vorfindet, erlaubt nicht die Annahme, dafs es mit dem Hydrat verbunden sey; ohne allen Zweifel ist es zufällig, und wird bei langsamem Zutritt der Luft zerstört *).

Uebrigens kann die Zusammensetzung des Eisensafrans sehr variabel seyn. Es kann kohlensaures Eisenoxydul enthalten, und zwar desto mehr, je rascher es getrocknet worden ist. Diefs erklärt, wie Fourcroy schwarzes Oxydul aus dem Eisensafran erhielt, und wie er ihn für ein neutrales kohlensaures Oxydul-Oxyd ansehen konnte.

---

*) Die geringe Menge der Kohlensäure in dem Eisensafran erregt auch den Verdacht, dafs dieselbe nur von einer Beimengung von *doppeltkohlensauren Alkali* herrühre; wenigstens findet sich unter den von Hrn. Soubeiran angestellten Versuchen keiner, welcher die Abwesenheit des Alkali's in seinem Eisensafran bewiese; auch scheint derselbe an die Möglichkeit einer solchen Beimengung gar nicht gedacht zu haben. Einen Alkaligehalt im Eisensafran zu vermuthen, ist aber um so erlaubter, als die Thonerde, die sich in so vielen Stücken dem Eisenoxyd analog verhält, mit Hartnäckigkeit kohlensaures Alkali zurückhält, und eben dadurch noch Richter verleitete, einen grofsen Theil seiner stöchyometrischen Untersuchungen auf die Zusammensetzung der gar nicht existirenden kohlensauren Thonerde zu gründen. *P.*

Wenn man eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron in kleinen Portionen zu einer Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd setzt, so wird anfänglich kohlensaures Eisenoxyd ausgeschieden, und das entstandene schwefelsaure Alkali verbindet sich mit dem noch vorhandenen schwefelsauren Eisenoxyd zu einem dem Alaun analogen Doppelsalz. Diefs Doppelsalz löst das kohlensaure Eisenoxyd unter Entwicklung von Kohlensäure auf, und dieser Procefs dauert so lange, bis kein freies schwefelsaures Eisenoxyd vorhanden ist. Bei fortgesetzter Hinzufügung von kohlensaurem Kali zerlegt dieses nun das Doppelsalz und fällt ein basisches Eisensalz *A*.

In der Flüssigkeit bleibt ein basisches Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und Eisenoxyd, welches zwar sehr löslich ist im Wasser, sich aber auffallend leicht zersetzt und einen hell gelbrothen Niederschlag B fallen läfst.

Dieser Niederschlag *B*, der, nach Hrn. Soubeiran's Vermuthung, durch seine Verbindung mit schwefelsaurem Kali das eben erwähnte basische Doppelsalz bildet, besteht nach ihm aus:

Eisenoxyd	55,5
Schwefelsäure	25,5
Wasser	19,0

entsprechend der Formel $\dddot{F}\dddot{S}+\dot{H}^3$.

Das basische Salz *A*, welches entsteht, wenn der im schwefelsauren Eisenoxyd durch kohlensaures Kali hervorgebrachte Niederschlag aufhört sich zu lösen, ist dagegen nach Hrn. S. zusammengesetzt aus:

Eisenoxyd	59
Schwefelsäure	11
Wasser	30

übereinstimmend mit der Formel: $\dddot{F}\dddot{S}+2\dddot{F}\dot{H}^6$ *).

*) Aller Wahrscheinlichkeit nach sind diese Verbindungen dieselben, welche A. Maus vor drei Jahren untersucht hat (diese Ann. Bd. 87. S. 79.). Hrn. Soubeiran's Resultate weichen

XIV. *Ueber die Verbindung der Schwefelsäure mit salpetriger Säure und über die Theorie der Schwefelsäurebildung; von Hrn. Bussy.*

(Auszug aus dem *Journ. de Pharm. Année XVI. p.* 491.)

Um die Bildung der Schwefelsäure beim Verbrennen von Schwefel mit Salpeter zu erklären, brachten Clément und Desormes bekanntlich Stickstoffoxydgas, schwefligsaures Gas und einen grofsen Ueberschufs von Sauerstoffgas in einem luftleeren Ballon mit einander in Berührung. Wurde das Gasgemenge angefeuchtet, so verlor es sogleich seine rothe Farbe und es bildeten sich farblose Krystalle, die sich in einer gröfseren Menge Wasser mit Zischen auflösten, dabei ein Gas entwickelnd, welches in Berührung mit Sauerstoff roth wurde, und mit schwefliger Säure abermals farblose Krystalle gab. Sie schlossen daraus, dafs die farblosen Krystalle eine Verbindung von Schwefelsäure mit Stickstoffoxydgas seyen.

Späterhin zeigte Gay-Lussac, dafs diese Ansicht nicht richtig sey, da die Krystalle auch in einer Atmosphäre von Kohlensäure rothe Dämpfe bei Zersetzung durch Wasser entwickelten. Er erklärte deshalb die Krystalle für eine Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure ($\dddot{N}$), und fühlte sich in dieser Ansicht bestärkt, als er fand, dafs sich dieselben Krystalle bildeten, wenn er Schwefelsäure zu dem Destillate aus salpetersaurem

aber sehr bedeutend von denen jener Untersuchung ab, und daher ist es um so mehr zu bedauern, dafs er von derselben keine Kenntnifs gehabt hat. Vielleicht, dafs Hr. Soubeiran durch den in Ferussac's *Bulletin*, *Sect.* 1. *T. IX. p.* 341. enthaltenen Auszug aus Hrn. Maus's Abhandlung veranlafst worden ist, den eigentlichen Gegenstand derselben zu übersehen; es sind daselbst alle basischen Eisenoxyd- und Thonerdesalze als saure Salze aufgeführt. *P.*

Bleioxyd schüttete, welches er damals für salpetrige Säure ($\dddot{N}$) hielt. Als aber nachmals Hr. Dulong zeigte, dafs dieses Destillat Unter-Salpetersäure *) ($\ddddot{N}$) sey, nahm man in Frankreich ohne weitere Untersuchung die genannten Krystalle für eine Verbindung dieser Säure mit Schwefelsäure.

Um auszumitteln, ob diese Annahme haltbar sey, hat Hr. Bussy einige Versuche angestellt. Er überzeugte sich zunächst, dafs ein Gemenge von 4 Maafs Stickstoffoxyd und 1 Maafs Sauerstoffgas, ein Gemenge, welches die Bestandtheile der salpetrigen Säure ($\dddot{N}$) enthält, gänzlich von der Schwefelsäure absorbirt wird (wie auch schon Berzelius im ersten Theile seines Lehrbuchs angegeben hat), und dafs beständig ein Rückstand bleibt, wenn man das eine oder das andere Gas in einem gröfseren Verhältnisse anwendet. Er schliefst daraus, dafs die Schwefelsäure, gleich den kaustischen Alkalien, das Vermögen besitze, Stickstoffoxyd und Sauerstoff zu salpetriger Säure zu vereinigen, und dafs diese Säure ($\dddot{N}$) es sey, welche mit der Schwefelsäure verbunden die Krystalle der HH. Clément und Desormes bilde.

Da nun aber gewifs ist, dafs diese Krystalle auch beim Vermischen von Unter-Salpetersäure ($\ddddot{N}$) und Schwefelsäure entstehen, so wird es wahrscheinlich, dafs die erstere Säure dabei in Salpetersäure und salpetrige Säure zerfalle, und letztere sich nur mit der Schwefelsäure verbinde. In dieser Ansicht sieht Hr. Bussy sich durch den Umstand bestärkt, dafs sich die Krystalle des Hrn. Gay-Lussac niemals augenblicklich, sondern immer erst nach

*) Wiewohl diese Säure, weil sie keine Salze bildet, von mehreren Chemikern mit Recht nur für eine Verbindung von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}+\dddot{N}$ angesehen wird, so habe ich doch hier den von Hrn. Bussy gewählten Namen *acide hypo-nitrique* wörtlich wieder gegeben, weil er sich dem Gedächtnisse leicht einprägt und mindestens zu keiner Verwechslung Anlafs giebt; gewöhnlich heifst die Säure im Französischen *acide nitreux*, und was wir salpetrige Säure ($\dddot{N}$) nennen, führt dort die Namen *acide hypo-nitreux* und *acide per-nitreux*. P.

einiger Zeit bilden, und dafs allemal, welche Verhältnisse man auch anwenden mag, über den Krystallen eine röthliche Flüssigkeit schwimmt, die an der Luft ähnliche Dämpfe wie die rauchende Salpetersäure ausstöfst.

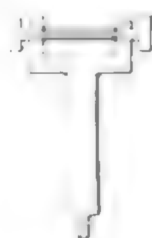
Vollends zeigt sich, nach Hrn. B., das Unvermögen der Schwefelsäure, sich mit der Unter-Schwefelsäure zu verbinden, wenn man in eine Röhre mit Schwefelsäure, die über Schwefelsäure umgekehrt ist, einige Tropfen Unter-Salpetersäure mittelst einer kleinen Pipette hineinbringt. Diese Säure löst sich zum Theil auf, während die Temperatur etwas steigt, und das nicht Gelöste nimmt den oberen Theil der Röhre ein, daselbst in Dampf übergehend, der die Schwefelsäure hinunterdrückt und darauf etwas gelöst wird. Niemals gewahrt man aber dabei Krystalle; es bildet sich nur eine Verbindung von Unter-Salpetersäure und Schwefelsäure, die eine syrupsartige Consistenz besitzt und in öligen Streifen hinabsinkt. Setzt man aber erst Stickstoffoxydgas und dann Unter-Salpetersäure zur Schwefelsäure, so findet eine Absorption statt, und im Moment, wo die Gase sich mischen, bilden sich Krystalle, die sich an der Röhre absetzen und dieselbe ganz undurchsichtig machen.

Die Theorie der Schwefelsäure-Bildung ist nun nach Hrn. Bussy folgende. Beim Zusammentreten von schwefligsaurem Gase, Sauerstoff- und Stickstoffoxydgas im feuchten Zustande, bildet sich anfänglich Unter-Salpetersäure ($\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$); diese tritt Sauerstoff an die schweflige Säure ab, und während dadurch salpetrige Säure ($\dddot{\bar{N}}$) und Schwefelsäure entstehen, vereinigen sich beide zu der krystallisirten Verbindung $\dddot{\bar{N}} + \dddot{S}$. Bei Behandlung dieser Krystalle mit Wasser wird die Schwefelsäure gelöst, und die salpetrige Säure, welche für sich nicht bestehen kann, zerfällt in Stickstoffoxydgas, welches sich beim Contact mit Sauerstoffgas röthet, und in Unter-Salpetersäure, deren Farbe gleichfalls roth ist: daher in einer Atmosphäre von Kohlensäure die Entstehung der rothen Dämpfe, wie sie Hr. Gay-Lussac beobachtet, daher in atmosphärischer Luft die Sauerstoffabsorption, welche Hr. Clément wahrnahm. Die wiedergebildete Unter-Salpetersäure verbindet sich auf's Neue mit der schwefligen Säure und erzeugt abermals alle die Erscheinungen, welche man bei der Bereitung der Schwefelsäure beobachtet.

Fig. 1

Fig. 7

Fig. 4



einiger Zeit bilden, und dafs allemal, welche Verhältnisse man auch anwenden mag, über den Krystallen eine röthliche Flüssigkeit schwimmt, die an der Luft ähnliche Dämpfe wie die rauchende Salpetersäure ausstöfst.

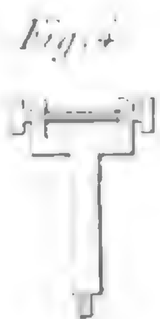
Vollends zeigt sich, nach Hrn. B., das Unvermögen der Schwefelsäure, sich mit der Unter-Schwefelsäure zu verbinden, wenn man in eine Röhre mit Schwefelsäure, die über Schwefelsäure umgekehrt ist, einige Tropfen Unter-Salpetersäure mittelst einer kleinen Pipette hineinbringt. Diese Säure löst sich zum Theil auf, während die Temperatur etwas steigt, und das nicht Gelöste nimmt den oberen Theil der Röhre ein, daselbst in Dampf übergehend, der die Schwefelsäure hinunterdrückt und darauf etwas gelöst wird. Niemals gewahrt man aber dabei Krystalle; es bildet sich nur eine Verbindung von Unter-Salpetersäure und Schwefelsäure, die eine syrupsartige Consistenz besitzt und in öligen Streifen hinabsinkt. Setzt man aber erst Stickstoffoxydgas und dann Unter-Salpetersäure zur Schwefelsäure, so findet eine Absorption statt, und im Moment, wo die Gase sich mischen, bilden sich Krystalle, die sich an der Röhre absetzen und dieselbe ganz undurchsichtig machen.

Die Theorie der Schwefelsäure-Bildung ist nun nach Hrn. Bussy folgende. Beim Zusammentreten von schwefligsaurem Gase, Sauerstoff- und Stickstoffoxydgas im feuchten Zustande, bildet sich anfänglich Unter-Salpetersäure ($\ddddot{\text{N}}$); diese tritt Sauerstoff an die schweflige Säure ab, und während dadurch salpetrige Säure ($\dddot{\text{N}}$) und Schwefelsäure entstehen, vereinigen sich beide zu der krystallisirten Verbindung $\dddot{\text{N}} + \dddot{\text{S}}$. Bei Behandlung dieser Krystalle mit Wasser wird die Schwefelsäure gelöst, und die salpetrige Säure, welche für sich nicht bestehen kann, zerfällt in Stickstoffoxydgas, welches sich beim Contact mit Sauerstoffgas röthet, und in Unter-Salpetersäure, deren Farbe gleichfalls roth ist: daher in einer Atmosphäre von Kohlensäure die Entstehung der rothen Dämpfe, wie sie Hr. Gay-Lussac beobachtet, daher in atmosphärischer Luft die Sauerstoffabsorption, welche Hr. Clément wahrnahm. Die wiedergebildete Unter-Salpetersäure verbindet sich auf's Neue mit der schwefligen Säure und erzeugt abermals alle die Erscheinungen, welche man bei der Bereitung der Schwefelsäure beobachtet.

Fig. 1

Fig. 7

Fig. 4



ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, ZEHNTES STÜCK.

I. *Ueber die specifische Wärme fester Körper, insbesondere der Metalle;*
von Wilhelm Weber.

Während von der Messung der *Temperatur* fast ununterbrochener Gebrauch gemacht wird, im Leben wie bei wissenschaftlichen Beschäftigungen, und manche Schriftsteller sogar bei allen Versuchen den Temperaturgrad anmerken, selbst bei solchen, auf deren Resultate der Temperaturgrad keinen oder einen nicht wahrnehmbaren Einfluſs hat; könnte es auffallend erscheinen, daſs von einer anderen Messung, welche uns die Wärmelehre an die Hand giebt, von der Messung der *Wärmemenge*, nicht einmal alle der Gebrauch gemacht wird, der von ihr mit Nutzen gemacht werden könnte. Die Messung der Wärmemengen wird bei vielen wissenschaftlichen Betrachtungen immer mehr zum Bedürfniſs, und kann sogar in der Praxis häufig mit Nutzen angewendet werden.

Man miſst seit zwei Jahrhunderten die *Temperaturen* der Körper in der Voraussetzung, daſs benachbarte Körper, wenn sie eine Zeit lang sich in Ruhe befunden haben, und von Auſsen keine verschiedenen Einflüsse der Wärme erleiden, ihre Temperaturen ausgleichen, so daſs

man durch die Temperatur des einen dieser Körper die Temperatur aller übrigen erfahren kann.

Man mifst seit fast einem Jahrhundert die *Wärmemengen* in der Voraussetzung, dafs die Wärme ein Fluidum sey, welches in die Körper ein- und von den Körpern ausströme, und dafs in ein zwei Pfund wiegendes Stück Eis von 0° Temperatur doppelt so viel von diesem Wärmefluidum, als in ein 1 Pfund wiegendes Stück Eis einströmen müsse, um beide in Wasser von 0° Temperatur zu verwandeln.

Beide Verfahren, sowohl zur Messung der Temperatur, als zur Messung der Wärmemenge, könnten nun *gemeinschaftlich* angewendet werden, um bei allen einzelnen Körpern die *Wärmemengen* zu bestimmen, welche zur Hervorbringung einer gewissen Temperaturerhöhung in sie eindringen müssen, und man könnte die verschiedenen Wärmemengen bestimmen, welche zur Hervorbringung einer gewissen Temperaturerhöhung in denselben Körper *unter verschiedenen äufseren Umständen* einströmen müssen.

Auf diese ganze Gattung von Untersuchungen (Untersuchungen über die *specifische Wärme* im Allgemeinen — über *specifische* Wärme bei *constantem Druck* — bei *constantem* Volumen) ist zwar die Aufmerksamkeit schon gewandt; aber man ist noch weit davon entfernt, diese Untersuchungen erschöpft und alle aus ihnen zu ziehende Vortheile gewonnen zu haben. Welchen Gewinn würde man in vielen Fällen für die Praxis haben, wenn man die Temperatur, welche man nicht mit dem Thermometer messen kann, berechnen könnte!

Wie wichtig ist es z. B., da beim Aus- und Einströmen von Luft (oder Dampf) aus der und in die Glocke einer Luftpumpe die Temperatur der strömenden und der in der Glocke befindlichen Luft nicht mit einem Thermometer gemessen werden kann, sie aus der gemessenen specifischen Wärme der Luft berechnen zu

können! Wie viele Körper giebt es in den Maschinen, die sich bei ihrer Bewegung erwärmen, zu denen man aber nicht mit einem Thermometer gelangen kann, und deren Temperatur zu wissen von Wichtigkeit wäre! Jeder kleine Beitrag, welcher bei solchen Berechnungen der Temperaturen von Nutzen seyn kann, scheint unserer Aufmerksamkeit würdig zu seyn.

Diese Rücksicht und das allgemeine wissenschaftliche Interesse, welche die genauere Untersuchung einer so wichtigen Eigenschaft der Körper, wie ihre specifische Wärme ist, besitzt, treibt mich an, eine von mir vor Kurzem gemachte Beobachtung hier mitzutheilen, und was sich aus derselben für die specifische Wärme einiger festen Körper folgern lasse, aus einander zu setzen.

Ich nahm einen Eisendraht, und spannte ihn plötzlich in einem Grade, daſs seine Länge beträchtlich zunahm. Die beiden Enden des so verlängerten Drahts klemmte ich so fest ein, daſs, was auch mit dem Drahte vorgehen mochte, seine Länge sich nicht ändern konnte. — Durch die Verlängerung war der Draht gespannt worden; denn es ist bekannt, daſs *bei gleicher Temperatur* bei jeder Spannung der Draht verlängert wird, und daſs man aus der Zunahme der Länge die Spannung, und aus der Zunahme der Spannung die Verlängerung berechnen kann. Umgekehrt ist aber auch bekannt, daſs *bei gleicher Länge* der Draht bei Erkaltung an Spannung gewinnt, bei Erwärmung an Spannung verliert, und daſs man aus der Erkaltung oder Erwärmung die Zunahme oder Abnahme der Spannung, aus der Zunahme oder Abnahme der Spannung aber die Erkaltung oder Erwärmung berechnen könne.

Nachdem ich an dem Drahte die beschriebene Ope-

ration vorgenommen hatte, ihn nämlich verlängert und in diesem Zustande festgehalten hatte, beobachtete ich während der sechs ersten Secunden, die darauf folgten, eine *Abnahme der Spannung* des Drahts.

Wenn man nach dem Vorausgegangenen annimmt, dafs die Abnahme der Spannung des Eisendrahts, bei unverändertem Aggregatzustande desselben, entweder von einer Abnahme seiner Länge, oder von der Zunahme seiner Temperatur herrühren müsse; und wenn man bedenkt, dafs nach der Einrichtung des Versuchs die Länge des Drahts unveränderlich war, so wird man dahin geleitet, aus dieser *Abnahme der Spannung* auf eine *Zunahme der Temperatur* des Drahts zu schliefsen.

Ungeachtet man auch in unzähligen anderen Versuchen, wie bei diesem, aus einer Ausdehnung oder aus einer Abnahme der Spannung auf eine Temperaturerhöhung schliefst, so weicht dieser Fall doch darin von anderen Fällen ab, dafs man bei diesem Versuche keine äufsere Ursache einsieht, welche in dem Drahte diese Temperaturerhöhung verursachte. Da wir keine *äufsere* Ursache wissen, sage ich nun, der wir diese Temperaturerhöhung des Drahts zuschreiben können, so müssen wir uns vorstellen, dafs im Drahte selbst eine *innere* Ursache oder eine innere diese Temperaturerhöhung hervorbringende Wärmequelle enthalten sey, und dafs diese innere Wärmequelle daher entspringe, dafs eine und dieselbe Wärmemenge, die in dem Drahte vorhanden ist, bei verschiedenen Spannungen des Drahts verschiedene Temperaturen erzeugen könne. Man sagt aber von einem Körper, in welchem durch gleiche Wärmemengen unter verschiedenen Umständen *verschiedene Temperaturen* entstehen, dafs seine *specifische Wärme* von diesen Umständen abhänge und *nicht immer gleich grofs* sey.

Durch die angeführte Erscheinung nun, die einer ausführlichen Beschreibung bedarf, und durch die angeführte Schlufsfolge, welche weiter erörtert werden mufs, bin ich auf die *specifische Wärme fester Körper* geführt worden, und werde versuchen, über dieselben einige neue Messungen mitzutheilen.

I. Beschreibung der Versuche.

Wir haben gesehen, dafs in unserem Versuche ein Draht *ab* dazu bestimmt war, eine plötzliche *Verlängerung* zu erhalten, und, festgehalten in diesem verlängerten Zustande, beobachtet und geprüft zu werden, ob er in der ersten darauf folgenden Zeit eine *Abnahme seiner Spannung* erleiden würde, die nur von einer Erhöhung seiner Temperatur herrühren könnte, und welche wir messen wollten.

Zur Hervorbringung einer plötzlichen *Verlängerung* des Drahts haben wir eine grofse Menge Hülfsmittel; Hebel, Schraube, Rolle, Federn, Gewichte u. s. w., die wir aber nicht alle, wegen der zugleich anzustellenden Messungen, gebrauchen können. Wir wollen daher aus den verschiedenen zur Verlängerung eines Drahts dienenden Hülfsmitteln ein solches auswählen, das für unsere und ähnliche Versuche am angemessensten zu seyn scheint.

Wenn man einen Draht in eine geradlinige Lage bringen und in dieser Lage durch äufsere Kräfte verlängern oder verkürzen will, so pflegt man ihn gewöhnlich wie die Saiten in einem Pianoforte aufzuspannen; man fixirt nämlich das eine Ende, und das andere windet man um einen runden Stift — Wirbel genannt — durch dessen Drehung vorwärts oder rückwärts der Draht verlängert, verkürzt, gespannt und abgespannt wird.

Es giebt noch viele Vorrichtungen, die zu demselben Zweck angewendet werden können, und es ist zu wünschen, dafs mehrere derselben in Gebrauch kämen,

weil dadurch die kleinen Verlängerungen und Verkürzungen starker Drähte, die mit großer Kraft und Regelmäßsigkeit erfolgen, auf verschiedene Dinge angewendet und dadurch nützlich werden würden.

Es werden zwar diese kleinen Verlängerungen und Verkürzungen fester, elastischer Körper, wie Drähte, Streifen, Stäbe, in *einer* Art schon außerordentlich viel benutzt, nämlich bei *Stahlfedern:* zum Treiben der Uhren, zum Schlagen der Stunden (statt der Glocken), zu Waagen und zu allen Mechanismen, die wir haben. Diese Kraft der Stahlfedern nämlich beruht bloſs auf einer geringen Verlängerung ihrer einen Seite bei einer geringen Verkürzung ihrer andern Seite, wodurch eine Beugung oder Krümmung entsteht, die aber verschwindet, sobald die Feder sich selbst überlassen bleibt, und die kleine Verlängerung und Verkürzung ihrer beiden Seiten sich ausgleicht.

Wenn diese kleinen, aber kraftvollen Verlängerungen und Verkürzungen fester, elastischer Körper bei Stahl- und anderen Federn von so groſsem Nutzen sind, so wäre es wunderbar, wenn dieselben nicht auch auf andere Weise, ohne Beugung und Krümmung des Körpers, wie bei Pianofortesaiten, Anwendung finden sollten.

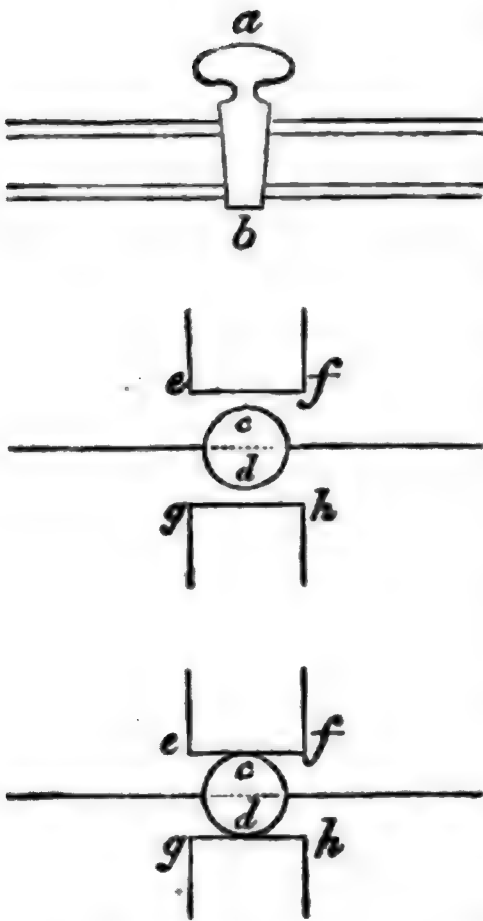
Um die zwar kleinen, aber kraftvollen und regelmäſsigen Bewegungen eines sich verlängernden oder verkürzenden Drahts zu benutzen, muſs man noch andere Mittel zu ihrer Hervorbringung ausfindig machen, als z. B. auf dem Pianoforte angewendet werden. Man muſs suchen, die Gröſse der Kraft, mit welcher die Verlängerung oder Verkürzung geschieht, und die Verlängerung selbst zu *messen.*

Kann ich z. B. den Draht in senkrechte Lage bringen, so kann ich durch Anhängen von Gewichten an sein unteres Ende ihn verlängern, und weil ich weiſs, daſs diese Verlängerung zwar sehr gering, aber in allen Thei-

len des Drahts mit gröfster Gleichförmigkeit erfolgt, so kann ich durch kleine Gewichtsvermehrungen beliebig kleine Verlängerungen (zumal an einer dem Aufhängepunkte nahe liegenden Stelle des Drahts) hervorbringen, die ich zu den feinsten mikrometrischen Messungen, gleich einer Mikrometerplatte oder Mikrometerschraube, gebrauchen und sogar zur Prüfung der beiden letzteren anwenden kann.

Ein anderes Mittel, welches statt der Wirbel des Pianoforte's und statt eines frei herabhängenden Gewichts zu kleinen Verlängerungen eines Drahts benutzt werden kann, bietet ein ähnlicher, *schon gespannter* Draht dar, der mit einer grofsen Gewalt sich abzuspannen und zu *verkürzen* strebt, und diese Kraft des sich *verkürzenden* Drahts kann man zur *Verlängerung* eines anderen Drahts benutzen, gleich wie man die Kraft einer schon gespannten Feder zur Anspannung einer noch ungespannten benutzen kann, oder wie man in manchen zweistieflichen Luftpumpen die Expansivkraft der verdichteten Luft zur Hervorbringung eines verdünnten Luftraums benutzt.

Diese *Mittheilung der Spannung* von einem stärker gespannten Körper an einen schwächer gespannten durch augenblickliche Herstellung einer freien Communication zwischen beiden, hat sich überhaupt bei Luft und dampfförmigen Körpern so aufserordentlich bewährt, dafs man bei Apparaten zur Untersuchung der Luft, und bei Dampfmaschinen keinen Apparat so oft angebracht findet, als einen Hahn oder ein Ventil, durch welche ein Gefäfs mit *verdichteter* Luft oder Dampf mit einem Gefäfse mit *verdünnter* Luft oder Dampf in Verbindung gebracht wird, damit beide ihre Spannkräfte gegenseitig ausgleichen. Dieses letzte Mittel kann nun, wie ich glaube, sehr gut von der Luft und von dem Dampfe auf feste, elastische Körper übertragen werden, indem man in die Mitte eines Drahts, wie in die Mitte eines Luft- oder Dampfkanals statt des Kegels *ab* eine Kugel



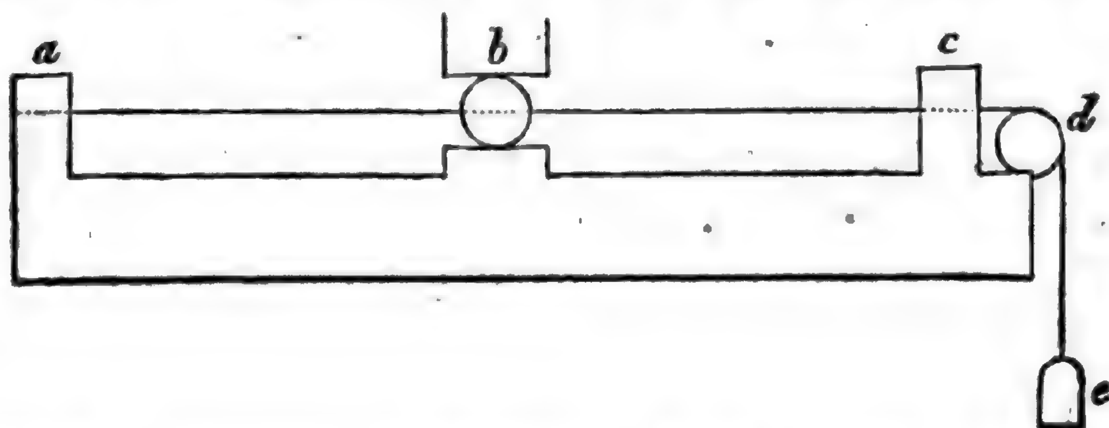
cd befestigt, und statt den Kegel *ab* zu durchbohren, die Kugel *cd* zwischen zwei beweglichen Flächen *ef*, *gh* einschliefst. Wie nun durch Drehung des Hahns die beiden Luftbehälter bald frei communiciren, bald separirt sind, so nähere ich bald, bald entferne ich die Flächen *ef*, *gh* der Kugel *cd*, so dafs die Kugel bald frei schwebt und der Spannung der Drähte frei folgt, bald bei der verschiedensten Spannung beider Drähte zwischen beiden unverrückbar fest steht.

Von allen Mitteln, einen Draht zu verlängern, ist die Verlängerung durch die auf die beschriebene Weise ihm von einem anderen Drahte mitgetheilte Spannung zu unseren Versuchen allein tauglich gewesen, und ich werde von dieser Vorrichtung noch bei anderen Versuchen über feste Körper, wie ich hoffe, mit Erfolg Gebrauch machen.

Die plötzliche Verlängerung des zu unseren Versuchen anzuwendenden Drahts *ab* darf nicht unmittelbar durch die Drehung eines *runden Stifts* oder Wirbels, wie im Pianoforte, bewirkt werden, weil man dabei wegen der Friction die dazu anzuwendende Kraft nicht genau kennt, — noch unmittelbar durch die Spannung eines *Gewichts*, welches man plötzlich sinken und sich selbst überläfst, weil es nicht sogleich in Ruhe kommt, sondern in eine Schwankung auf- und abwärts geräth, wobei der Draht bald zu lang und bald zu kurz seyn würde, welches eine genaue Fixirung des unteren Endes des Drahts durch eine Klemme in demjenigen verlängerten Zustande des Drahts hindert, welcher der Kraft des Gewichts entspricht.

Statt eines Wirbels oder Gewichts wendete ich da-

her zur Spannung meines Drahts die Communication mit einem *schon gespannten Drahte* an: Ich liefs die zwei



ungleich gespannnten Hälften *ab*, *bc* eines und desselben Drahts durch eine Kugel, die ich zwischen zwei gegenüberstehende Wände fest drücken oder frei schweben lassen konnte, mit einander communiciren, wobei im letzteren Falle nothwendig die stärker gespannte Hälfte des Drahts die schwächer gespannte in einem bestimmbaren Grade verlängern, sich selbst aber verkürzen mufste.

Durch diese Vorrichtung gewann ich so viel, dafs ich die *Verlängerung*, von *ab* bestimmen konnte; dafs ich die *Spannung* von *ab* sowohl im Augenblicke der Verlängerung als auch bald nachher messen konnte; dafs ich den Versuch *doppelt* anstellen konnte, sowohl mit *ab*, als auch mit *bc*, indem die beiden Drähte durch Mittheilung der Spannung in Wechselwirkung treten, so dafs der eine so viel verlor, als der andere gewann, und umgekehrt; und folglich die Verlängerung von *ab* der Verkürzung von *bc* gleich war, und umgekehrt; und folglich mit einiger Wahrscheinlichkeit erwartet werden konnte, dafs was an *ab*, auch an *bc*, nur vielleicht auf eine entgegengesetzte Weise, beobachtet werden würde. Es war zu vermuthen, dafs *bc* eine gleich grofse Zunahme, als *ab* eine Abnahme der Spannung erleide, ihre beiderseitige Differenz folglich um das Doppelte wachsen und daher genauer zu messen seyn werde, als jede einzeln.

Dafs endlich *ab* und *bc* durch die Operationen, die während des Versuchs vorgenommen werden müssen, auf keine Weise *verletzt* und *beschädigt* werden, indem die

Klemme *b*, welche häufig geöffnet und geschlossen werden muſs, nicht den Draht selbst zusammendrückt, sondern bloſs eine Kugel berührt, die den Draht in einem cylindrischen Canale eingeschlossen und immer mit gleicher Kraft festgedrückt enthält.

Die Klemme *a* des beschriebenen Apparats blieb während aller Beobachtungen, die mit *einem* Drahte gemacht wurden, stets geschlossen, und man konnte also auf die Unveränderlichkeit des Drahts von *a* bis *b*, während der Versuche, vollkommen sich verlassen. — Eben so fand keine Gefahr statt, daſs dasjenige Stück des Drahts, welches in *b* selbst sich befand, einen Eindruck oder eine Beschädigung seiner Oberfläche, oder eine Verminderung seiner Dicke im Laufe der Versuche erlitte; denn, wie oben gesagt worden ist, ungeachtet die Klemme *b* im Laufe der Versuche oft geöffnet und geschlossen werden muſste, so drückte diese Klemme doch nicht den Draht selbst zusammen, sondern berührte bloſs die Oberfläche der Kugel, durch deren cylindrischen Canal der Draht hindurch ging. So hatten wir auch für das Stück des Drahts von *b* bis *c* während der Beobachtungen keine Beschädigung zu fürchten. — Aber auch die Klemme *c* ward im Laufe der Versuche häufig geöffnet und geschlossen. Auch diese Klemme durfte den Draht nicht unmittelbar berühren, sondern der Draht muſste auf eine ähnliche Weise, wie in der Mitte, durch einen cylindrischen Canal eines festen Körpers hindurch geleitet werden, und dieser feste Körper muſste sich statt des Drahts in der Klemme *c* befestigen lassen. Dieser mit einem cylindrischen Canale versehene Körper, welchen ich zu diesem Zwecke angewendet habe, ist Fig. 4. Taf. II. abgebildet.

Nachdem der Draht *ab* eine *Verlängerung* erhalten, und in diesem verlängerten Zustande festgehalten worden war, sollte nun ferner beobachtet und geprüft werden, ob er in der ersten darauf folgenden Zeit eine *Abnahme seiner Spannung* erleiden würde.

Nun hatte unser Apparat eine solche Einrichtung, dafs wir die Spannung, welche der Draht ab in seinem verlängerten Zustand *im ersten Augenblicke* hatte, leicht berechnen konnten. Bezeichnen wir nämlich mit P die Spannung des Drahts ab vor seiner Verlängerung, und mit Q dasselbe für den Draht bc, so ist im Augenblicke, wo sich die Spannung beider Drähte ausgeglichen hat, ihre gemeinschaftliche mittlere Spannung $\frac{P+Q}{2}$, und auf diese mittlere Spannung hat im ersten Augenblicke, wie nachher, wenn ich die Resultate unserer Versuche mittheilen werde, bewiesen werden soll, der Temperaturwechsel der Drähte keinen Einflufs. — Wir brauchen also blofs noch die Spannung zu messen, welche der Draht ab *nach* Verlauf *eines kürzeren* oder *längeren Zeitraums* annimmt.

Ich setzte den Draht ab in Schwingung. Weil die Geschwindigkeit dieser Schwingungen von der Spannung abhängt, so kann man sowohl aus der Spannung die Geschwindigkeit der Schwingungen, als auch aus der Geschwindigkeit der Schwingungen die Spannung berechnen. Den Ton, welchen diese Schwingungen des Drahts ab hervorbrachten, verglich ich mit dem Tone einer Stimmgabel, die ich so gewählt hatte, dafs beide fast harmonirten, und nur wenige sogenannte Schwebungen, Pulsationen oder coincidirende Schwingungen, hervorbrachten (siehe diese Annal. Bd. 14. S. 399.). Durch Zählung dieser Schwebungen oder Pulsationen, welche durch die ungleiche Geschwindigkeit der schwingenden Stimmgabel und des schwingenden Drahts ab entstanden, hatte ich ein Mittel, die Spannung des Drahts ab sehr genau zu bestimmen.

Nachdem ich diese Spannung, welche der Draht durch Erhöhung seiner Temperatur angenommen hatte, dadurch gemessen hatte, dafs ich z. B. 18 Schwebungen in fünf Secunden gezählt hatte, konnte ich leicht die anfängliche

Spannung $\frac{P+Q}{2}$ wieder herstellen, indem ich bloſs die Klemme b von Neuem öffnete, und konnte alsdann mit denselben Hülfsmitteln die Messung der Spannung wiederholen, wobei ich z. B. 22 Schwebungen in fünf Secunden zählte, so daſs jetzt also der Draht in fünf Secunden vier Schwingungen mehr machte als früher.

Dieses war der Versuch, den ich mit dem Drahte ab anstellte. Nun ist aber der Draht bc dem Drahte ab ganz gleich, nur daſs in dem Augenblicke, wo dieser beträchtlich verlängert wird, jener um gleich viel verkürzt wird. Denselben Versuch, den ich mit ab anstellte, konnte ich nun mit bc wiederholen; ich zählte z. B. 14 Schwebungen, als ich bei dem Drahte ab 18 gezählt hatte, und 10 Schwebungen, als ich bei dem Drahte ab 22 gezählt hatte, so daſs der Draht bc vier Schwingungen in fünf Secunden *weniger* machte, als der Draht ab vier Schwingungen *mehr* machte, woraus sich ergiebt, daſs der Draht bc in der nämlichen Zeit eine *Erniedrigung* seiner Temperatur erlitten hatte, als der Draht ab eine *Temperaturerhöhung* erhielt, und daſs beide Temperaturänderungen zwar *entgegengesetzt*, aber von *gleicher Gröſse* gewesen waren, da sie zwar entgegengesetzte, aber gleiche Aenderungen der Spannung hervorgebracht hatten.

Da die Drähte ab und bc gleich lang waren, und der eine eine eben so groſse *Temperaturerhöhung*, als der andere eine *Temperaturerniedrigung* erlitten hatte; so haben beide Temperaturänderungen zusammengenommen auf die mittlere Spannung des Drahts in dem Augenblicke, wo die Klemme b offen ist, *keinen Einfluſs*, und diese mittlere Spannung wird daher, wie wir oben berechnet haben, $\frac{P+Q}{2}$ seyn.

Die viermalige Zählung der Schwebungen oder coincidirenden Schwingungen, welche ich oben angeführt habe, und woraus sich ergab, daſs der Draht bc erst 18 und

später 22 Schwebungen weniger, der Draht *ab* erst 14 und später nur 10 Schwebungen weniger, als die mit ihnen verglichene Stimmgabel machte, war mit einem Eisendraht vorgenommen worden. Dieselben Messungen, welche ich vom Eisendraht angeführt habe, lassen sich nun mit vielen anderen Drähten machen.

Ich habe wirklich diese Messungen bis jetzt mit *Eisendraht*, *Kupferdraht*, *Silberdraht*, *Platindraht*, und mit jedem dieser Metalle mehrmals gemacht, und werde die vier bei jedem Drahte und bei jeder Wiederholung gemachten Zählungen zur Uebersicht zusammenstellen.

Uebersicht der Versuche.

1) Mit Eisendraht:
   $ab = 257$ Linien,
   $bc = 257$ Linien,
   ein Stück von 1300 Linien Länge wog 2grm.,878,
   $P = 1006$ Grammen,
   $Q = 7000$ Grammen,
   bei 4000 Grammen Spannung war der Ton des Eisendrahts etwas *tiefer* als der Ton einer *f*-Stimmgabel.

No.	Draht.	Seine mit der *f*-Stimmgabel coincidirenden Schwingungen für 5 Sec. *nach momentaner Communication.*	Seine mit der *f*-Stimmgabel coincidirende Schwingungen für 5 Sec. *nach längerer Communication.*	Vermehrung der coincidirenden Schwingungen.	Mittel aus allen Versuchen.
1.	*ab*	$7\frac{1}{4}$	$3\frac{3}{4}$	$-3\frac{1}{2}$	$-3\frac{3}{8}$
	bc	$9\frac{3}{4}$	$12\frac{3}{4}$	$+3$	$+3\frac{1}{4}$
2.	*ab*	$11\frac{1}{16}$	$8\frac{5}{8}$	$-2\frac{7}{16}$	
	bc	$15\frac{1}{16}$	$18\frac{7}{8}$	$+3\frac{3}{16}$	
3.	*ab*	$8\frac{3}{8}$	$4\frac{7}{32}$	$-4\frac{5}{32}$	
	bc	$10\frac{1}{4}$	$13\frac{25}{32}$	$+3\frac{17}{32}$	

2) Mit Kupferdraht:

ab=240 Linien,

bc=240 Linien,

ein Stück von 1300 Linien Länge wog 3gm·,332,

P=1700 Grammen,

Q=5700 Grammen,

bei 3700 Grammen Spannung war der Ton des Kupferdrahts etwas *tiefer* als der Ton einer *f*-Stimmgabel.

No.	Draht.	Seine mit der *f*-Stimmgabel coincidirenden Schwingungen für 5 Sec. *nach momentaner Communication.*	Seine mit der *f*-Stimmgabel coincidirenden Schwingungen für 5 Sec. *nach längerer Communication.*	Vermehrung der coincidirenden Schwingungen.	Mittel aus allen Versuchen.
1.	*ab*	19	$14\frac{19}{32}$	$-4\frac{13}{32}$	$-3\frac{1}{3}$
	bc	17	$20\frac{25}{32}$	$+3\frac{25}{32}$	$+3\frac{1}{32}$
2.	*ab*	$14\frac{1}{4}$	$10\frac{13}{16}$	$-3\frac{7}{16}$	
	bc	$13\frac{3}{4}$	$16\frac{7}{16}$	$+2\frac{11}{16}$	
3.	*ab*	$18\frac{3}{16}$	$15\frac{31}{32}$	$-2\frac{7}{32}$	
	bc	$20\frac{3}{4}$	$23\frac{13}{32}$	$+2\frac{21}{32}$	

3) Mit Silberdraht:

ab=184 Linien,

bc=184 Linien,

ein Stück von 1300 Linien Länge wog 4gm·,4815,

P=5000,

Q=5000,

bei 3000 Grammen Spannung war der Ton des Silberdrahts etwas *tiefer* als der Ton einer *f*-Stimmgabel.

No.	Draht.	Seine mit der *f*-Stimmgabel coincidirenden Schwingungen für 5 Sec. *nach momentaner Communication.*	Seine mit der *f*-Stimmgabel coincidirenden Schwingungen für 5 Sec. *nach längerer Communication.*	Vermehrung der coincidirenden Schwingungen.	Mittel aus allen Versuchen.
1.	*ab*	$18\frac{3}{4}$	$16\frac{1}{4}$	$-2\frac{1}{2}$	$-2\frac{5}{16}$
	bc	$14\frac{3}{4}$	$17\frac{1}{2}$	$+2\frac{3}{4}$	$+3$
2.	*ab*	$20\frac{5}{16}$	$17\frac{1}{2}$	$-2\frac{13}{16}$	
	bc	$14\frac{15}{16}$	$16\frac{3}{4}$	$+1\frac{13}{16}$	
3.	*ab*	$19\frac{1}{32}$	$15\frac{3}{8}$	$-3\frac{21}{32}$	
	bc	$16\frac{7}{32}$	$18\frac{5}{8}$	$+2\frac{13}{32}$	

4) Mit Platindraht.

$ab = 113$ Linien,
$bc = 113$ Linien,
ein Stück von 800 Linien Länge wog $6^{grm.},253$,
$P = 800$ Grammen,
$Q = 4000$ Grammen,
bei 2400 Grammen Spannung war der Ton des Platindrahts etwas *tiefer* als der Ton einer *f*-Stimmgabel.

No.	Draht.	Seine mit der *f*-Stimmgabel coincidirenden Schwingungen für 5 Sec. *nach momentaner Communication.*	Seine mit der *f*-Stimmgabel coincidirenden Schwingungen für 5 Sec. *nach längerer Communication.*	Vermehrung der coincidirenden Schwingungen.	Mittel aus allen Versuchen.
1.	*ab*	21	12	-9	-8
	bc	$\frac{1}{2}$	8	$+7\frac{1}{2}$	$+7\frac{1}{3}$
2.	*ab*	$46\frac{3}{4}$	39	$-7\frac{3}{4}$	
	bc	$23\frac{1}{4}$	31	$+7\frac{3}{4}$	
3.	*ab*	$45\frac{1}{2}$	$38\frac{1}{4}$	$-7\frac{1}{4}$	
	bc	$23\frac{1}{4}$	30	$+6\frac{3}{4}$	

II. Theoretische Folgerungen.

1.

1) *Die zu den Versuchen im vorigen Abschnitt angewendeten Drähte erleiden, wenn sie beträchtlich verlängert worden sind, und in diesem Zustande festgehalten werden, eine Abnahme ihrer Spannung.*

2) *Die zu den Versuchen im vorigen Abschnitt angewendeten Drähte erleiden, wenn sie beträchtlich verkürzt worden sind, und in diesem Zustande festgehalten werden, eine Zunahme ihrer Spannung.*

Wir wollen alle Spannungen, welche ab, bc bei unseren Versuchen successive erhalten haben, mit Buchstaben bezeichnen:

mit P, Q ihre *ursprünglichen* Spannungen,
mit p, q *nach momentaner Communication*, im Augenblicke, wo die Klemme b sich schliefst,
mit p', q' *nach momentaner Communication*, längere Zeit, nachdem die Klemme b sich geschlossen hat,
mit p'', q'' *nach längerer Communication.*

Aus der Natur der Sache leuchtet ein, dafs

$$p''=q''=\frac{P+Q}{2}.$$

Da wir ferner, S. 187., bewiesen haben, dafs auf p, q die *Temperatur keinen* Einflufs hat, so mufs, *wenn Gleichgewicht vorhanden ist*, auch

$$p=q=\frac{P+Q}{2}.$$

Die Beobachtungen in der vorhergehenden Tabelle beweisen, dafs ab bei p' Spannung *weniger* Schwingungen als bei p'' Spannung, bc bei q' Spannung *mehr* Schwingungen als bei q'' Spannung machte; folglich:

$$p'<p''$$
$$q'>q''$$

folglich, *wenn immer Gleichgewicht vorhanden war*,

$$p'<p$$
$$q'>q$$

folg-

folglich haben wir, unter der Voraussetzung, dafs immer Gleichgewicht vorhanden war, bewiesen, dafs *die Spannung des verlängerten, und in diesem Zustande festgehaltenen Drahts ab um*

$$p-p'=\frac{P+Q}{2}-p'$$

abgenommen, die Spannung des verkürzten, und in diesem Zustande festgehaltenen Drahts bc um

$$q'-q=q'-\frac{P+Q}{2}$$

zugenommen hat.

Bisher haben wir *vorausgesetzt*, dafs *immer Gleichgewicht vorhanden war.* Ich habe auch *wirklich* bei Anstellung der Versuche *so lange gewartet*, dafs sich das Gleichgewicht herstellen konnte, und wegen der *Länge* des abzuwartenden Zeitraums einige Versuche gemacht.

In dem Augenblicke nämlich, wo *ab* verlängert und *bc* verkürzt wird, wird allerdings das Gleichgewicht aller ihrer Theile gestört, und weil jene Verlängerungen und Verkürzungen beträchtlich seyn, und schnell von Statten gehen sollen, so ist nicht zu vermeiden, ungeachtet die beiden äufsersten Enden der Drähte fixirt sind, dafs in ihrer Mitte kleine *Wellen* entstehen, oder Schwingungen, die längs dem Drahte hin und her laufen, und in partiellen Verdichtungen und Verdünnungen bestehen, welche zwar an Intensität allmälig abnehmen, doch aber zum gänzlichen Verschwinden einiger Zeit bedürfen. Schlösse man die Klemme *b* in einem Augenblicke, wo sich an dieser Stelle eine *verdichtende* Welle befände, so würde man für die nachherige Spannung p', q' andere Resultate erhalten, als wenn man die Klemme *b* in einem Augenblicke schlösse, wo sich an der nämlichen Stelle eine *verdünnende* Welle befände.

Zur Vermeidung beider Abweichungen mufs man mit der Schliefsung der Klemme *b* so lange anstehen, bis der zum Verschwinden der Wellen erforderliche Zeitraum ver-

flossen ist. Dieser Zeitraum ist bei der grofsen Geschwindigkeit, mit der die Verdichtungs- und Verdünnungswellen am Drahte hin- und herlaufen, sehr klein, und ich habe durch Versuche mich überzeugt, dafs er die Dauer von $\frac{1}{4}$ Secunde in unseren Versuchen nicht überstieg *). Bei allen oben angeführten Versuchen habe ich diesen kurzen Zeitraum vor Schliefsung der Klemme *b* abgewartet.

Uebrigens habe ich einige besondere Versuche gemacht, wo ich *absichtlich* jenen Zeitraum von $\frac{1}{4}$ Secunde *nicht* abwartete, und habe dann allerdings von den Wellen hervorgebrachte Störungen in der Spannung der Drähte beobachtet, die aber bald *grofs*, bald *klein*, bald *positiv*, bald *negativ* keiner Regel unterworfen, und mit unserer gesetzmäfsigen Abnahme und Zunahme der Spannung *nicht zu verwechseln waren.*

2.

Die Abnahme der Spannung der zu den Versuchen im vorigen Abschnitt angewendeten Drähte, nachdem

*) Oeffnet man die Communication zwischen zwei durch eine Schleuse verbundenen Theilen eines Kanals, in denen das Niveau des Wassers verschieden ist, so wird eine lange Zeit vergehen, ehe die Niveaus beider Wasserbehälter sich ausgleichen und Ruhe und Gleichgewicht hergestellt wird; denn die Mittheilung der transversalen Bewegung von Wassertheilchen zu Wassertheilchen geht langsam vor sich. — Oeffnet man die Communication zwischen zwei Theilen einer Röhre, in deren einem Theile die Luft durch einen Stempel verdichtet oder verdünnt war, so gleicht sich der Barometerdruck in beiden Theilen der Röhre schnell aus, und es verschwinden schnell alle Luftwellen, welche dabei entstanden waren; denn die Mittheilung der Bewegung von Lufttheilchen zu Lufttheilchen geht rasch von Statten. — Oeffnet man die Communication zwischen zwei Metalldrähten, welche verschieden gespannt worden sind, so gleichen sich ihre Spannungen am schnellsten aus, und die dabei entstandenen Verdichtungs- und Verdünnungswellen verschwinden am schnellsten, denn die Mittheilung der Bewegung von Metalltheilchen zu Metalltheilchen ist am schnellsten, ungefähr 10 bis 17 Mal schneller, als von Lufttheilchen zu Lufttheilchen.

sie verlängert und in diesem Zustand festgehalten worden waren; und die Zunahme ihrer Spannung, nachdem sie verkürzt und in diesem Zustande festgehalten worden waren, entstand aus einer anderen Ursache, als aus der Ziehbarkeit oder Ductibilität der Metalle.

Es ist bekannt, dafs man *Ziehbarkeit* oder *Ductibilität* der festen Körper, insbesondere der Metalle, die Eigenthümlichkeit derselben nennt, dafs, wenn sie gewaltsam ausgedehnt oder gebeugt werden, und die ausdehnende oder beugende Kraft zu wirken aufhört, die durch dieselbe entstandene Verlängerung oder Beugung nur zum Theil verschwindet, zum Theil bleibt. Der erstere Theil der Ausdehnung oder Beugung, welcher wieder verschwindet, ist die Wirkung der *Elasticität* des Körpers; der letztere Theil der Ausdehnung oder Beugung, welcher von nun an für immer dem Körper eigen bleibt, ohne dafs es einer Kraft zu seiner Erhaltung bedarf, ist als eine geringe *Aenderung im Aggregatzustand* des Körpers zu betrachten, und ist die Wirkung seiner *Ziehbarkeit* oder *Ductibilität.* — Diese Wirkung der Ziehbarkeit oder Ductibilität der Körper ist nach Verschiedenheit der Umstände verschieden. Man kann z. B. ein *grofses* Gewicht anwenden, um einen Metalldraht durch dasselbe auszudehnen: wenn nur das Gewicht *nicht lange* auf den Draht wirkt, so wird doch der Draht nach Wegnahme des Gewichts wieder genau oder fast genau seine *ursprüngliche* Ausdehnung annehmen, und folglich in dieser *kurzen* Zeit der Anspannung *keine* oder fast keine Wirkung seiner *Ziehbarkeit* erlitten haben. Die Wirkung seiner *Ziehbarkeit wächst* aber bis auf einen gewissen Punkt, wenn die Anspannung *länger* dauert, wenn sie mehrere Stunden, mehrere Tage lang währt, woraus eine Verschiedenheit der Ausdehnung der Metalldrähte, nach einer plötzlichen, einen Augenblick dauernden Anspannung, und nach einer lang dauernden Anspannung entstehen mufs, die auf den ersten Anblick als einzige

Ursache oder als Mitursache der von uns beobachteten Erscheinungen betrachtet werden könnte.

Durch folgende Betrachtungen soll dargethan werden, dafs die Ziehbarkeit der Metalle nicht die Ursache der beschriebenen Erscheinung ist.

Erstens. Im 17. Bande dieser Annalen, S. 227., habe ich einige Versuche mitgetheilt, welche ich seit dieser Zeit mehrfach wiederholt und bestätigt gefunden habe, aus denen sich eine Methode ergiebt, die Metalldrähte so zu präpariren, dafs die Wirkung ihrer Ziehbarkeit sich in sehr vielen Fällen (bei lang dauernder Anspannung, wie bei kurz dauernder) auf Null reducirt. Diese Präparation der Drähte besteht in der gröfsten Anspannung, welche sie, ohne zu zerreifsen, vertragen, und in ihrem Verharren, während einiger Zeit, in diesem Zustande. Die Drähte welche ich zu meinen Versuchen gebraucht habe, waren vorher dieser Präparation unterworfen worden, wodurch ich mich also in allen meinen Versuchen vor allen Wirkungen der Ziehbarkeit sicher gestellt hatte. Folglich ist die beschriebene Erscheinung keine Wirkung der Ziehbarkeit, was zu beweisen war.

Zweitens. Wenn sich durch das angegebene Verfahren die Wirkung der Ziehbarkeit nicht hätte beseitigen lassen, so würde sich durch die *Dauer* ihrer Wirkung, was von ihr her herrühre, haben erkennen lassen. Die Wirkung der Ziehbarkeit (wenn eine solche vorhanden ist) dauert bei verschiedenen Metallen und unter verschiedenen Umständen verschieden lang, mehrere Tage, mehrere Stunden, selten blofs mehrere Minuten lang. — Ich habe die Klemme *b* bei einigen der im vorigen Abschnitte beschriebenen Versuche sechs Secunden lang nach der Verlängerung von *ab* offen gelassen und dann geschlossen, und darauf keine Abnahme der Spannung des Drahts *ab* beobachtet. — Da nun eine in Folge der Ziehbarkeit der Metalle entstehende Abspannung stets länger als sechs Secunden anhält, so ergiebt sich hieraus, dafs

die durch die Versuche im vorigen Abschnitt nachgewiesene Abnahme der Spannung des Drahts *ab* aus einer anderen Ursache, als aus der Ziehbarkeit oder Ductibilität der Metalle herrührte, was zu beweisen war.

Drittens. Die Ziehbarkeit der Metalle, wenn sie bei unseren Versuchen eingewirkt hätte, würde, wie eben nachgewiesen, die *Abnahme* der Spannung des verlängerten Drahts *ab* nicht hinreichend erklärt haben; sie würde aber, ihrer Natur nach, noch weit weniger die *Zunahme* der Spannung des verkürzten Drahts *bc* erklärt haben, denn sie kann unter *keinen* Verhältnissen die Spannung *vermehren.*

3.

1) *Die Abnahme der Spannung, welche die zu den Versuchen im vorigen Abschnitt angewendeten Drähte erlitten, wenn sie beträchtlich verlängert und in diesem Zustande fest gehalten wurden, entstand durch eine Temperaturerhöhung des Drahts.*

2) *Die Zunahme der Spannung, welche die zu den Versuchen im vorigen Abschnitt angewendeten Drähte erlitten, wenn sie beträchtlich verkürzt und in diesem Zustande festgehalten wurden, entstand durch eine Temperaturerniedrigung.*

Durch die bisher gemachten Erfahrungen ist man in der Physik zu der Ueberzeugung gelangt, dafs die Spannung eines Körpers im Allgemeinen von dreierlei abhänge: 1) von seiner Temperatur; 2) von seinen Dimensionen in allen einzelnen Richtungen; 3) von seiner Ziehbarkeit oder Ductibilität, in dem Falle, dafs so grofse äufsere Kräfte auf ihn wirken, das seine natürliche Form und Dichtigkeit eine Aenderung erleidet.

Nun leuchtete aus der Einrichtung unseres Apparats, wie schon in §. 1. ausgesprochen worden ist, ein, dafs die Abnahme der Spannung eines verlängerten Drahts, und die Zunahme der Spannung eines verkürzten Drahts nicht die Folge seiner *Ausdehnung* oder *Zusammenzie-*

hung war, da eine solche gar nicht stattfand; sie waren aber auch nicht, nach §. 2., die Folge der *Ziehbarkeit* oder *Ductibilität;* folglich müssen sie eine Folge der *Temperatur* des Drahts gewesen seyn, und es mufs die *Temperatur* des Drahts in dem einen Falle gestiegen, in dem anderen Falle *gesunken* seyn, was zu beweisen war.

4.

Dafs im vorigen §. nachgewiesene Steigen und Fallen der Temperatur des Drahts rührt von einer Ungleichheit in der Temperatur des Drahts und der umgebenden Luft her, die durch die Verlängerung und Verkürzung des Drahts verursacht worden ist, und zwar ist die Temperatur des Drahts durch die Verlängerung unter die der Luft erniedrigt, durch die Verkürzung über die der Luft erhöht worden.

Wir wollen

1) beweisen, dafs die Verlängerung und Verkürzung die *Ursache* der Temperaturänderungen im Drahte waren;

2) dafs durch die *Verlängerung* eine *Temperaturerniedrigung*, durch die *Verkürzung* eine Temperaturerhöhung des Drahts entstand.

1) Wenn die Temperatur eines Drahtes steigt oder sinkt, so mufs das Gleichgewicht der Wärme gestört worden seyn. Das Gleichgewicht der Wärme konnte aber im Drahte und der ihn umgebenden Luft weder *vor* noch *nach* seiner Verlängerung gestört worden seyn; denn weder vorher noch nachher war ihm Wärme von *aufsen* mitgetheilt worden, weder vorher noch nachher hatte er in seiner inneren Constitution eine Aenderung erlitten, durch die eine *innere* Wärmequelle hätte eröffnet werden können. Das Gleichgewicht der Wärme war folglich während der Verlängerung und Verkürzung des Drahts selbst gestört worden. Da nun die Temperatur des Drahts bei der Verlängerung und Verkürzung durch keinen *äufseren* Einflufs gestört worden war, so mufste *durch die*

Verlängerung und Verkürzung selbst eine *innere* Wärmequelle eröffnet worden seyn, was zu beweisen war.

2) Aus den Gesetzen der Fortpflanzung der Wärme wissen wir, daſs ein Körper, dessen Temperatur über die Temperatur der umgebenden Körper erhöhet, oder unter dieselbe erniedrigt worden ist, wenn keine neue Störung erfolgt, in Kurzem *die Temperatur der umgebenden Körper* annimmt.

Darnach muſsten auch unsere Drähte, als sie ungestört sich selbst überlassen wurden, in Kurzem *die Temperatur der sie umgebenden Luft* und eine dieser Temperatur entsprechende constante Spannung annehmen. — Wirklich haben wir gesehen, daſs die Drähte schon nach sechs Secunden eine solche constante Spannung annahmen. — Weil aber während dieser sechs Secunden die Spannung des Drahts nach einer *Verlängerung abgenommen*, nach einer *Verkürzung zugenommen* hatte, so muſste der Draht im Augenblicke der *Verlängerung* eine *niedrigere* Temperatur, im Augenblicke der *Verkürzung* eine *höhere* Temperatur erhalten haben.

Anmerk. Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, daſs die Ursache der Abnahme und Zunahme der Spannung des Drahts nach seiner Verlängerung und Verkürzung denselben Gesetzen der *Fortpflanzung*, wie die *Wärme*, unterworfen ist. Wollte man daher jene Abnahme und Zunahme der Spannungen von einer noch *unbekannten* Ursache ableiten (wenn man auſser Temperatur, Elasticität und Ziehbarkeit oder Conductibilität eine solche zulassen wollte), so müſste man von dieser neuen Ursache annehmen, daſs sie von der Wärme zwar *verschieden* sey, aber dennoch der Wärme ganz *analog* wirke, in welchem Falle für uns kein hinreichender Grund vorhanden zu seyn scheint, sie von der Wärme zu scheiden. Sie ist nämlich wie die *Wärme* eine Ursache der Spannung, die, nachdem sie eine Vermehrung oder Verminderung der Spannung in irgend einem Körper, ohne

eine entsprechende Vermehrung oder Verminderung in der der umgebenden Körper, hervorgebracht hat, gleich wie nach den Gesetzen, nach denen sich die *Wärme* fortpflanzt, aus dem *ersteren* Körper bald verschwindet.

5.

Die Anzahl t der Grade nach der 100 theiligen Skale zu berechnen, um welche die Temperatur des Drahts 1) in unseren Versuchen, 2) überhaupt nach r maliger Verlängerung und nach r maliger Verkürzung fällt und steigt.

Wenn die Spannung der Drähte *ab* und *bc* ausgeglichen und $=\frac{P+Q}{2}$ (nach Seite 192.), so sey n die Zahl der Schwingungen von *ab* in einer Secunde und n' für *bc* *).

$n-\mu$ sey die Zahl der Schwingungen von *ab* nach Abnahme seiner Spannung;

$n'+\mu'$ sey die Zahl der Schwingungen von *bc* nach Zunahme seiner Spannung,

so erhalten wir für $n, n', n-\mu, n'+\mu'$ nach den Gesetzen schwingender Saiten folgende Gleichungen:

$$n=\frac{1}{l}\sqrt{\frac{2g}{\pi}}\sqrt{\frac{P+Q}{2}}$$

$$n'=\frac{1}{l'}\sqrt{\frac{2g}{\pi'}}\sqrt{\frac{P+Q}{2}}$$

$$n-\mu=\frac{1}{l}\sqrt{\frac{2g}{\pi}}\sqrt{\frac{P+Q}{2}-p}$$

$$n'+\mu'=\frac{1}{l'}\sqrt{\frac{2g}{\pi'}}\sqrt{\frac{P+Q}{2}+p'},$$

wo l und l' die Länge von *ab* und *bc*;

p und p' die Abnahme und Zunahme ihrer Spannung;

π und π' das Gewicht eines Stücks von *ab* und *bc* von der Gröfse der Längeneinheit,

*) Wenn die Drähte *ab* und *bc* von gleicher Materie, Länge und Dicke sind, ist $n=n'$.

g die Länge des Fallraums im leeren Raume für die erste Secunde.

Daraus folgt:

$$p = \frac{n^2 l^2 \pi}{2g} - \frac{(n-\mu)^2 l^2 \pi}{2g} = \frac{n \mu l^2 \pi}{g} - \frac{\mu^2 l^2 \pi}{2g}$$

$$p' = \frac{(n'+\mu')^2 l'^2 \pi'}{2g} - \frac{n'^2 l'^2 \pi'}{2g} = \frac{n' \mu' l'^2 \pi'}{g} + \frac{\mu'^2 l'^2 \pi'}{2g}$$

Da l und l', π und π', μ und μ' fast gleich oder ganz gleich sind, und μ im Verhältnifs zu n sehr klein, so kann man für p und p' den einfacheren Ausdruck setzen:

$$p = p' = \frac{n \mu l^2 \pi}{g}.$$

Wie grofs mufs eine Temperatur-Erhöhung oder Erniedrigung gewesen seyn, um die Spannung um $\frac{n \mu l^2 \pi}{g}$ zu vermindern oder zu vermehren?

Eine Kraft, welche die Spannung um $\frac{n \mu l^2 \pi}{g}$ verminderte, würde bei *constanter* Spannung den Draht um $dl = \frac{n \mu l^2 \pi}{g} \cdot \alpha$ ausgedehnt haben, wo α *constant* ist; denn Spannung und Ausdehnung elastischer Körper sind einander *proportional*.

Zur Bestimmung von α (der Ausdehnung des Drahts bei Zunahme seiner Spannung um eine Gewichtseinheit) giebt Poisson in seiner Abhandlung über die Elasticität fester Körper in den *Mémoir. de l'Acad. Paris* 1829, *T. VIII. p.* 430.

$$\alpha = \frac{2l}{5k\omega},$$

wo k ein Maafs der elastischen Kraft der Materie, ω die Gröfse der Durchschnittsfläche des Drahts. Folglich:

$$dl = \frac{n \mu l^2 \pi}{g} \cdot \frac{2l}{5k\omega}$$

und

$$\frac{dl}{l} = \frac{2 n \mu l^2 \pi}{5 g k \omega}.$$

Eine Temperaturerhöhung von t'^0, welche den Draht um $\frac{2n\mu l^2\pi}{5gk\omega}$ Theile seiner Länge ausdehnt, beträgt in Graden der 100theiligen Skale:

$$t' = \frac{1}{k'} \cdot \frac{2n\mu l^2\pi}{5gk\omega},$$

wo k' der von Lavoisier und Laplace gemessene *Ausdehnungscoëfficient* fester Körper für 1° Temperaturerhöhung in Theilen seiner Länge ausgedrückt bezeichnet.

Folglich war die Temperatur von ab durch eine von $\frac{Q-P}{2}$ *) hervorgebrachte Verlängerung $\frac{2}{5k\omega} \cdot \frac{Q-P}{2}$ um

$$t' = \frac{2n\mu l^2\pi}{5gkk'\omega} \qquad (1)$$

Grade der 100theiligen Skale erniedrigt worden. Durch eine r malige Verlängerung würde sie um

$$\frac{5k\omega}{Q-P} \cdot r$$

mal so viel Grade erniedrigt worden seyn; folglich:

$$t = \frac{5k\omega}{Q-P} \cdot r \cdot \frac{2\mu n l^2\pi}{5gkk'\omega} = \frac{2\mu n l^2\pi}{gk'(Q-P)} \cdot r \qquad (2)$$

Für den andern Draht bc ist der Werth von μ eben so grofs, nach unseren Beobachtungen (siehe S. 188.), aber negativ; folglich ist der Werth von t für bc eben so grofs als für ab, giebt aber für bc eine Temperaturerhöhung, statt der Temperaturerniedrigung für ab.

6.

Die Anzahl t' der Grade nach der 100theiligen Skale zu berechnen, um welche die Temperatur des Drahts ab in den Seite 189. bis 191. angeführten Versuchen fiel und die des Drahts bc stieg.

*) Vor der Verlängerung war ab durch P gespannt; bei der Verlängerung durch $\frac{Q+P}{2}$ (siehe S. 187.), folglich war die Spannung um $\frac{Q+P}{2} - P = \frac{Q-P}{2}$ vermehrt worden.

Nach §. 5. ist die gesuchte Anzahl Grade nach Formel (1):

$$t'=\frac{2n\mu l^2\pi}{5gkk'\omega}$$

zu berechnen, worin für n, μ, l, π, g, k k', ω ihre Werthe zu setzen sind. — Der Werth von n, μ, l ist für jeden Draht verschieden, und kann aus den Versuchen S. 189. bis 191. und nach der Formel für n S. 200. angegeben und berechnet werden, wodurch man folgende Werthe erhält:

für Eisen

$$n=\frac{1}{l}\sqrt{\frac{2g}{\pi}}\sqrt{\frac{P+Q}{2}}=\frac{1}{257}\sqrt{\frac{4348.1300}{2,878}}\sqrt{4000}$$
$$=345$$

$$\mu=\tfrac{1}{5}.7\tfrac{1}{8}=1,425 \text{ *)}$$
$l=257$ Linien;

für Kupfer

$$n=\frac{1}{240}\sqrt{\frac{4348.1300}{3,332}}\sqrt{3700}=330$$

$$\mu=\tfrac{1}{5}.6\tfrac{1}{3}=1,267 \text{ *)}$$
$l=240$ Linien:

für Silber

$$n=\frac{1}{184}\sqrt{\frac{4348.1300}{4,4815}}\sqrt{3000}=334$$

$$\mu=\tfrac{1}{5}.5\tfrac{5}{16}=1,063 \text{ *)}$$
$l=184$ Linien;

*) Der Werth von μ ist auf folgende Weise berechnet. Es wurden die beiden Zahlen in den letzten Columnen der Tabellen, S. 189. bis 191., ohne Rücksicht auf ihr Vorzeichen summirt, und durch 5 getheilt. Wir können nämlich für nachgewiesen ansehen, dafs die Schwingungen von ab um gleich viel sich vermindern, als die von bc sich vermehren; daher die Mittelzahl aus ihnen beiden genommen wird. Diese Mittelzahl mufs aber verdoppelt werden, weil in unseren Versuchen nach Schwebungen gerechnet wurde; *jede Schwebung* aber, wie bekannt ist, einer Doppelschwingung oder *zwei einfachen* Schwingungen entspricht. Durch 5 mufs endlich das Resultat getheilt werden, um die Schwingungen für eine Secunde zu erhalten, während die Beobachtungen auf 5 Secunden sich beziehen.

für Platin

$$n = \frac{1}{113} \sqrt{\frac{4348 \,.\, 800}{6,253}} \sqrt{2400} = 323$$

$$\mu = \tfrac{1}{5} \,.\, 15\tfrac{1}{3} = 3\tfrac{1}{15}$$

$$l = 113 \text{ Linien.}$$

k' nehmen wir aus der von **Lavoisier** und **Laplace** gegebenen Tabelle

für Eisen $k' = \frac{1}{81157}$
- Kupfer $k' = \frac{1}{58200}$
- Silber $k' = \frac{1}{52363}$
- Platin $k' = \frac{1}{116748}$.

g ist für alle Drähte und für alle Versuche $= 2174$ Lin.

$\frac{\pi}{\omega}$ ist (da π das Gewicht eines Stücks Draht ist, dessen Volumen $= \omega$) das specifische Gewicht des Drahts

für Eisen $\frac{\pi}{\omega} = 7,79 \,.\, a$
- Kupfer $\frac{\pi}{\omega} = 8,88 \,.\, a$
- Silber $\frac{\pi}{\omega} = 10,48 \,.\, a$
- Platin $\frac{\pi}{\omega} = 21,04 \,.\, a$

wo a das Gewicht einer Kubikeinheit Wasser ist. Da wir die Pariser Linie zur Einheit nehmen, so ist:

$$a = 0^{\text{gm}},01148.$$

Zur Bestimmung des Coëfficienten k endlich, der für jedes Metall verschieden ist, und von der Elasticität desselben abhängt, habe ich mit den nämlichen Drahtstücken, die zu den Versuchen S. 189. bis 191. dienten, besondere Messungen angestellt, und habe daraus

für Eisen $k = 39800000$
- Kupfer $k = 29800000$
- Silber $k = 14500000$
- Platin $k = 31600000$

gefunden *).

*) Ich fand:

für Eisen die Verlängerung $\alpha = 4^{\text{l}},05$

Substituiren wir diese Werthe in der Formel:

$$t' = \frac{2n\mu l^2 \pi}{5gkk'\omega}$$

so finden wir die Anzahl t' der Grade nach der 100theiligen Skale, um welche die Temperatur des Drahts *ab* in den S. 189 bis 191. mitgetheilten Versuchen fiel, und die des Drahts *bc* stieg nämlich:

für	Eisen	1°,092
-	Kupfer	0 ,883
-	Silber	0 ,960
-	Platin	2 ,073

7.

Die Verlängerung oder Verkürzung zu berechnen, welche erforderlich ist, um die Temperatur des Drahts um 100° zu erniedrigen oder zu erhöhen.

Nach §. 5. ist die gesuchte Verlängerung oder Verkürzung r nach der Formel (2) zu berechnen:

$$100 = \frac{2n\mu l^2 \pi}{gk'(Q-P)} \cdot r$$

---

für eine Spannung $p=7660$ Grm.
bei einer Länge $l=1300$ Lin.
für Kupfer $a=3^{l\cdot},76$
$p=5410$ Grm.
$l=1300$ Lin.
für Silber $a=4^{l\cdot},63$
$p=3700$ Grm.
$l=1300$ Lin.
für Platin $a=1^{l\cdot},016$
$p=2000$ Grm.
$l=1300$ Lin.

woraus sich nach Poisson's Formel $k=\frac{2lp}{5a\omega}$ (siehe *Mém. de l'Acad. Paris* 1829, *T. VIII. p.* 430.) die oben angeführten Werthe von k ergeben, wenn man für ω der Reihe nach folgende Werthe setzt:

$$\frac{2,878}{1300 \,.\, 7,79 \,.\, a}, \quad \frac{3,332}{1300 \,.\, 8,88 \,.\, a}, \quad \frac{4,4815}{1300 \,.\, 10,48 \,.\, a}, \quad \frac{6,253}{800 \,.\, 21,04 \,.\, a}$$

$$\text{oder } r = \frac{gk'(Q-P)}{2\mu n l^2 \pi} . 100,$$

oder wenn man nach §. 5. t' an die Stelle von

$$\frac{2n\mu l^2\pi}{5gkk'\omega}$$

setzt

$$r = \frac{Q-P}{5k\omega} . \frac{100}{t'}$$

Hieraus ergiebt sich:

für Eisen $r = 0{,}112$
- Kupfer $r = 0{,}121$
- Silber $r = 0{,}200$
- Platin $r = 0{,}030$

8.

Die Temperatur eines Drahts im Augenblicke einer Verlängerung oder Verkürzung ändert sich vermöge der Volumenänderung, welche der Draht dabei erleidet, nicht aber wegen der Friction bei Verschiebung seiner Theile.

Die flüssigen Körper, besonders die luftförmigen Körper, kann man auf eine Weise zusammendrücken, dafs alle ihre Theile einander genähert werden, das Volumen der flüssigen Masse daher verkleinert wird, ohne dabei die gegenseitige Lage der Theile zu ändern. Man kann dabei die dadurch hervorgebrachten Temperaturänderungen beobachten, welche dann offenbar einzig und allein die Folge der Volumenänderungen sind. — Wollte man dasselbe Verfahren auf feste Körper anwenden, so würde man zwar ebenfalls ihr Volumen etwas vermindern können, ohne die gegenseitige Lage ihrer Theile abzuändern; aber man würde nicht im Stande seyn, die dadurch hervorgebrachten Temperaturänderungen zu beobachten. Das einzige Mittel, welches wir kennen, um die durch plötzliche Compression hervorgebrachte Temperaturänderung zu beobachten, ist das in dieser Abhandlung aus einandergesetzte Verfahren, wobei die Ausdehnung oder Ver-

längerung des Drahts nicht ausschliefsend durch eine *Volumenzunahme* seiner Materie, sondern zum Theil auch durch eine gleichzeitige *Verschiebung* seiner Theile effectuirt wird *). — Es fragt sich, wird bei diesem *doppelten* Vorgange (bei diesen in festen Körpern mit einander verbundenen Aenderungen der *Lage* und der *Dichtigkeit* der Metalltheilchen) die in den vorigen Paragraphen nachgewiesenen und berechneten Temperaturdifferenzen durch die *Volumenänderung*, oder durch die *Friction* der Theilchen an einander bei ihrer Verschiebung, oder durch *beides* zugleich hervorgebracht.

Aus dem Gesetze, dem die Temperaturänderung bei Verlängerung und Verkürzung des Drahts unterworfen ist, geht hervor, dafs die *Friction* nicht die einzige Ursache der ausgemittelten Temperaturänderungen seyn könne, und auch an diesen Temperaturänderungen keinen Theil haben könne. Es ist nämlich durch unsere Versuche nachgewiesen worden, dafs die mit der Verlängerung und die mit der Verkürzung eines Drahts verbundenen Temperaturänderungen *gleich* und *entgegengesetzt sind.* Nun ist nach unserer Vorstellung von der Friction der Theilchen an einander im Wesen der Friction und in ihren Wirkungen kein Unterschied, je nachdem die die Friction veranlassende Bewegung vorwärts oder rückwärts geschieht. Da folglich bei *gleich intensiven*, aber *entgegengesetzten* Verschiebungen die Friction dieselbe ist, und *gleiche* Wirkungen hervorbringt, so kann dieselbe nicht in dem *einen* dieser beiden Fälle Ursache der *Temperaturerhöhung*, in dem *anderen* Ursache der *Temperaturerniedrigung* seyn, sondern die gleichzeitige *Volumenänderung* (welche in dem *einen* Falle eine *Volumenverminderung*, in dem *anderen* Falle eine *Volumenvermehrung* ist) mufs in dem *einen* dieser Fälle die *Temperaturerhöhung*, in dem *andern* die *Temperaturerniedrigung* erzeugen, was zu beweisen war.

*) Diese Annal. Bd. 13. S. 394.

9.

Da nach Poisson (diese Ann. Bd. 13. S. 394.) mit einer r maligen Verlängerung oder Verkürzung eines Drahts eine $\frac{r}{2}$ malige Verdünnung oder Verdichtung verbunden ist, so ergiebt sich hieraus und aus dem vorhergehenden Paragraph, dafs die Temperatur bei folgenden Metallen um 100° steigt oder fällt, wenn

Eisen um $\frac{1}{18}$
Kupfer um $\frac{1}{16}$
Silber um $\frac{1}{10}$
Platin um $\frac{1}{67}$

comprimirt oder dilatirt werden.

10.

Die specifische Wärme der Metalle bei constantem Volumen ist verschieden von ihrer specifischen Wärme bei constantem Drucke.

Es ist aus Versuchen mit den Gasen und Dämpfen bekannt, dafs ein Körper *gleiche Wärmemenge* enthalten und dabei doch *verschiedene Temperaturen* annehmen, oder *gleiche Temperatur* erhalten und dabei doch *verschiedene Wärmemengen* in sich aufnehmen kann, je nachdem er in einen *gröfseren* oder *kleineren Raum* zusammengedrängt wird.

Es ist diefs eine von der Luft, allen Gasen und Dämpfen nachgewiesene Eigenschaft (dies. Ann. Bd. 16. S. 438.); sie alle können bei jeder *Vergröfserung* oder *Verkleinerung* ihres *Volumens*

ihre *Wärme* beibehalten; müssen aber dann eine niedere oder höhere Temperatur annehmen, oder

ihre *Temperatur* beibehalten; müssen aber dann von Aufsen etwas Wärme in sich aufnehmen oder von Innen etwas Wärme herausgeben.

Angenommen nun, dafs der Körper seine *Temperatur* beibehielte, so heifse α die Wärme, welche der Körper bei r *maliger* Vergröfserung oder Verkleinerung seines

nes Volumens in sich aufnehmen oder herausgeben mufs. — Ferner heifse β die *Wärme*, welche ein Körper, um eine 1° höhere Temperatur zu erhalten, in sich aufnehmen mufs. Nun ist mit der Erhöhung der Temperatur um 1° zugleich eine $3k'$ *malige* Vergröfserung des *Volumens* verbunden, wenn k' die Längenausdehnung ist. — Wenn wir die der $3k'$ maligen Vergröfserung des *Volumens* entsprechende Wärme, $=\frac{3k'}{r}.\alpha$, von β abziehen, so erhalten wir die Wärme $\beta-\frac{3k'}{r}$, welche der Körper, um eine 1° höhere Temperatur zu erhalten, in sich aufnehmen mufs, *wenn sein Volumen constant ist.*

Die Wärme β pflegt man die specifische Wärme des Körpers *bei constantem Drucke*, die Wärme $\beta-\frac{3k'}{r}\alpha$ die specifische Wärmen *bei constantem Volumen* zu nennen *).

Wenn ein Körper bei *gröfserem* Volumen eine *gröfsere* Quantität Wärme bedarf und in sich aufnimmt, als bei kleinerem Volumen, so ist bei plötzlicher Verminderung seines Volumens ein Theil der von ihm aufgenommenen Wärme *überflüssig*, und dieser Ueberschufs an Wärme bringt eine fernere *Erhöhung seiner Temperatur* hervor.

Da wir nun umgekehrt bei mehreren *festen* Körpern beobachtet haben, dafs bei plötzlicher Verminderung ihres Volumens eine *Erhöhung ihrer Temperatur* entstand;

*) Für alle Gase, welche *chemische Elemente* sind, hat Dulong nachgewiesen, dafs die *Wärme*, welche sie, bei constanter Temperatur, in Folge einer 0,00375*maligen* Vergröfserung ihres Volumens in sich aufnehmen müssen, zur *Wärme*, welche sie, bei constantem Volumen, zur Erzeugung einer 1° höheren Temperatur in sich aufnehmen müssen, sich verhalte, wie

0,42 : 1;

folglich die beiden specifischen Wärmen, wie

1,42 : 1.

folglich ein *Ueberschufs an Wärme* vorhanden war: so schliefsen wir daraus, dafs diese festen Körper bei einem *gröfseren* Volumen eine *gröfsere* Quantität Wärme, bei *kleinerem* Volumen eine *kleinere* Quantität Wärme bedürfen und in sich aufnehmen; folglich, mit andern Worten, dafs ihre specifische Wärme bei *constantem Drucke* gröfser als bei *constantem Volumen* sey; was zu beweisen war.

11.

Die specifische Wärme β der festen Körper bei constantem Drucke ist bekannt, und sie beträgt nach Dulong's *Versuchen*

für Eisen $\beta = 0{,}1100$
- Kupfer $\beta = 0{,}0949$
- Silber $\beta = 0{,}0557$
- Platin $\beta = 0{,}0314$,

wenn die des Wassers = 1 *genommen wird* (s. Annal. Bd. 6. S. 394.).

12.

Die specifische Wärme β' fester Körper bei constantem Volumen zu berechnen.

Nach §. 10. ist

$$\beta' = \beta - \frac{3k'}{r}\alpha,$$

wo α die *Wärme* bezeichnet, welche ein Körper, der seine Temperatur beibehält, in Folge einer *r maligen* Vergröfserung des Volumens in sich aufnehmen mufs. — In Folge derselben *r maligen* Vergröfserung des Volumens, haben wir §. 5. bewiesen, sinkt, wenn er *keine Wärme* in sich aufnimmt noch heraus giebt, seine Temperatur um

$$t^0 = \frac{2n\mu l^2 \pi}{g k'(Q-P)} : r.$$

Folglich mufste α, wenn es das Sinken der Temperatur um t^0 hindern sollte, seyn:

$$\alpha = t\left(\beta - \frac{k'}{2r}\alpha\right)^{*)},$$

$$\alpha = \frac{2rt}{2r + k't}\cdot\beta;$$

folglich $\beta' = \beta\left(1 - \frac{3k't}{r + \frac{1}{2}k't}\right)$,

und wenn wir hierin für β, k', t, r, die in den vorhergehenden §§. erhaltenen Werthe substituiren, so erhalten wir

für Eisen $\beta' = 0,1026$
- Kupfer $\beta' = 0,0872$
- Silber $\beta' = 0,0525$
- Platin $\beta' = 0,0259$

Erklärung der Kupfertafel II.

Fig. 1. ist die Klemme *a* zur Befestigung des Endes *a* des Drahts *ab*. Diese Klemme wird im Laufe der Versuche nicht geöffnet. Damit sie keinen zu tiefen Eindruck in den Draht *ab* mache, ist mit dem Drahte zugleich ein Stückchen Blech α eingeklemmt worden.

Fig. 2. ist die Kugel *b*, durch welche *ab*, *bc* in Verbindung stehen. Aus glashartem Stahle hat Hr. Oertling in Berlin eine Kugel von $8\frac{1}{2}$ Linien Durchmesser verfertigt, die aus 2 von einander zunehmenden Halb-

*) Wäre die Temperatur um t^0 gefallen, und hätte sich der Körper zugleich um $3k't$ zusammengezogen, so wäre

$$\alpha = t.\beta$$

hätte sich der Körper um 0 zusammengezogen, so wäre

$$\alpha = t.\beta - 3k't.\frac{\alpha}{r}$$

In der That kann man sich vorstellen, dafs der Draht um $3k't$ sich zusammenzog, dafs er aber zugleich durch Spannung um $k't$ *verlängert* wurde, wobei sein Volumen um $\frac{1}{2}k't$ zunahm (siehe Annal. Bd. 13. S. 394.), so dafs die Zusammenziehung

$$= 3k't - \tfrac{1}{2}k't = \tfrac{5}{2}k't$$

war, woraus sich der oben genannte Werth von α ergiebt.

kugeln besteht. In eine Furche $\alpha\beta$ der einen Halbkugel wurde ein Stahldraht von der anzuwendenden Dicke gelegt, und auf den Stahldraht die andere gleichfalls mit einer Furche versehene Halbkugel; während die beiden Halbkugeln zusammengedrückt wurden, wurde der Draht mit Schmirgel in die Furchen eingeschliffen, so dafs diese Furchen eine platte, halbcylindrische Form erhielten. Zur Befestigung beider Halbkugeln an einander ist über der Furche, auf der einen Halbkugel, ein Steg $\gamma\delta\varepsilon\zeta$ aufgeschraubt worden, unter welchem der Draht weggeleitet werden kann, und in welchen von oben eine Schraube $\eta\eta$ der andern Halbkugel in die Oeffnung ϑ eingreift. Durch diese Vorrichtung können die beiden Halbkugeln, und, mit ihnen, der durchgezogene Draht so fest eingeklemmt werden, dafs er sich nicht verschiebt, auch wenn man eine Kraft anwendet, bei welcher der Draht zerreifst. Aufserdem wird der Draht hierbei gar nicht beschädigt, er behält seine Cylinderform und erhält nicht einmal einen sichtbaren Eindruck.

Fig. 3. *A* stellt die Klemme *b*, oder die beiden Flächen dar, welche der eben beschriebenen Kugel von entgegengesetzten Seiten genähert und an sie gedrückt werden können. Und zwar wird die Fläche $\alpha\beta$ durch die Schraube γ, die Fläche $\delta\,\varepsilon$ durch den Hebel $\zeta\,\eta$ bewegt. — Die Wirkung des Hebels $\zeta\eta$ zur Verschiebung der Fläche $\delta\varepsilon$ ist bei *B*, der Deutlichkeit wegen besonders dargestellt. $\delta\varepsilon\vartheta k$ liegt in einer Vertiefung des Hebels bei ϑk, und wird darin durch eine Feder *r* zurückgehalten. Wird der Hebel vorwärts oder rückwärts gedreht, so wird $\delta\varepsilon\vartheta k$ aus dieser Vertiefung herausgetrieben und vorwärts geschoben.

Fig. 4. stellt den S. 186. erwähnten, festen, durchbohrten Körper dar, durch welchen der Draht hindurchgeht, um nicht von der Klemme *c* beschädigt zu werden. Er besteht aus zwei Hälften, die zusammengeschraubt wer-

den können, und zwischen welchen der Draht in eine Furche eingeschliffen worden ist. Das eine Stück hat einen rechtwinklichen Ansatz *αβ*, welcher in die Klemme *c* festgeklemmt wird.

Fig. 5. stellt die Verbindung des Apparats Fig. 4. mit der Klemme *c* dar.

Fig. 6. stellt den ganzen Apparat in 10maliger Verkleinerung dar, während die einzelnen Stücke in den fünf ersten Figuren in natürlicher Gröfse gezeichnet worden sind.

II. *Ueber die Messung elektrischer Ströme, oder Vorschlag zu einem vergleichbaren Galvanometer; von Hrn.* L e o p o l d N o b i l i *in Reggio.*

(*Ann. de chim. et de phys. T.* 43. *p.* 146.)

Bekanntlich ist der Galvanometer zur Messung elektrischer Ströme bestimmt; allein eben so bekannt ist, dafs die Messungen, welche er liefert, nicht vergleichbar mit einander sind. Als Instrument zur Untersuchung besitzt der nach meinen Principien construirte Galvanometer alle nur zu wünschende Empfindlichkeit; als Instrument zur Messung erfüllt er aber bei weitem seine Zwecke nicht. Es fehlt ihm dazu die wesentlichste Eigenschaft, die *Vergleichbarkeit.* Ueberdiefs liefert er seine Angaben in Bogentheile, und die Beziehung zwischen der Winkel-Ablenkung und der wirklichen Kraft des Stroms ist durchaus unbekannt. Ich habe sehr viele Proben und Versuche gemacht, um vergleichbare Galvanometer zu verfertigen, so wie auch um die Intensität des Stroms für jeden Punkt der galvanometrischen Skale aufzufinden. Beide Untersuchungen erforderten viele Zeit und Mühe; allein

dessen ungeachtet habe ich gesucht möglichst gut zum Ziele zu gelangen. Diese Abhandlung enthält die Resultate meiner Bemühungen, und zerfällt, nach ihrem Gegenstande, in zwei Abtheilungen; in der ersten beschäftigen wir uns mit der Vergleichbarkeit, und im zweiten mit der Art, die Grade des Instruments in Zahlen zu berechnen.

Erste Abtheilung.

Vom vergleichbaren Galvanometer.

Der Galvanometer, den ich zum Messen elektrischer Ströme vorschlage, ist auf Fig. 1. Taf. III. *) abgebildet. Er besteht wesentlich aus zwei Theilen, aus einem Rahmen mit vier Multiplicatoren, und aus einer Magnetnadel, versehen mit einem messingenen Zeiger. Am Schlusse dieser Abhandlung wird man eine ausführliche Beschreibung dieses Instruments finden; hier genüge es, eine Idee von den beiden Haupttheilen zu geben.

Rahmen mit vier Multiplicatoren.

Dieser ist von Holz und in der Mitte von einer Schnur bedeckt, die vier Windungen um ihn macht. Diese Schnur besteht aus vier Kupferdrähten, die zusammengedreht, jedoch zu ihrer Isolirung mit Seide übersponnen sind. Diese Drähte haben sämmtlich gleichen Durchmesser und gleiche Länge. Man erhält demnach vier ganz ähnliche Multiplicatore, weil die Drähte, aufser ihrer Gleichheit, auch symmetrisch um den Rahmen gewickelt sind. Wenn die Drähte nicht zusammengedreht worden sind, ist die Bedingung der Symmetrie niemals vollkommen erfüllt.

Für den gewöhnlichen Gebrauch ist einer der vier Multiplicatoren hinreichend; die drei andern sind, wie man weiterhin sehen wird, aus andern Gründen hinzugefügt.

*) Die dem nächsten Hefte beigegeben wird. *P.*

Magnetnadel.

Es kommt hier nicht darauf an, einen Galvanometer von grofser Empfindlichkeit zu haben, was unumgänglich den Gebrauch meiner beiden Magnetnadeln erfordern würde, sondern vielmehr darauf, ein möglichst vergleichbares Instrument zu erhalten. In diesem Falle, wie in vielen andern, bürgt die Einfachheit am sichersten für die Genauigkeit, und daher verdient eine einzige Nadel den Vorzug. Die von mir gebrauchte sieht man in *sn* (Fig. 1.) durchgesteckt durch einen kleinen messingenen Cylinder *pq*, welche in *ii* einen Zeiger von Messing trägt. Der kleine Cylinder besteht aus zwei Stücken, welche zusammenzuschrauben sind, und so weit umgedreht werden, bis der Zeiger *ii* genau die Richtung der Nadel *sn* angiebt.

Sollen Galvanometer vergleichbar seyn, so mufs eine und dieselbe Kraft eine gleiche Wirkung auf sie hervorbringen, oder mit andern Worten, ein und derselbe Strom mufs den Zeiger bis zu demselben Punkt der Theilung treiben. Diefs erfordert nicht blofs eine Gleichheit der Multiplicatore, sondern auch einen gleichen Grad von Magnetismus in den Nadeln. Die erste Bedingung ist leicht zu erfüllen; man braucht nur alle Rahmen mit Sorgfalt nach einem Muster zu verfertigen, und hierauf in gleicher Weise mit vollkommen gleichen Drähten zu umgeben. Die andere Bedingung erfordert zwar eine minutiöse Sorgfalt, ist aber doch nicht so schwierig, als es anfangs scheint.

Ich nehme ein halbes Hundert Stahlnadeln von gleicher Güte und gleichen Dimensionen, und magnetisire sie mit einem starken Magneten bis zur Sättigung. Ich prüfe jede Nadel auf ihren Magnetismus, indem ich die Wirkung beobachte, welche sie, bei Gleichheit aller übrigen Umstände, auf eine andere vollkommen bewegliche Nadel hervorbringen. Ich ordne die Nadeln nach dem Grade ihres Magnetismus, und wähle die Gruppe aus, welche die

mittleren Ablenkungen giebt. Unter dieser Gruppe finde ich wohl vier oder fünf, die eine gleiche oder fast gleiche Kraft besitzen. Eben so finde ich in der Reihe eine größere Anzahl, 10 bis 12, welche einen etwas stärkeren Magnetismus als den eben bezeichneten besitzen. Diese letzteren führe ich auf die Kraft der ersteren zurück, indem ich die Pole stark mit den entgegengesetzten Polen eines kleinen Magnetstabes streiche. Es ist besser, diese Operation mehrmals mit einem etwas schwachen Magneten zu wiederholen, als sich mit einem starken Magneten der Gefahr auszusetzen, mehr Magnetismus, als nöthig ist, fortzunehmen. Mit ein wenig Uebung, erreicht man gewöhnlich nach vier bis fünf Versuchen seinen Zweck. Ich habe nie die umgekehrte Operation ausgeübt, d. h. den Nadeln Magnetismus hinzugefügt, weil sie sich schon auf dem Sättigungspunkt befanden, und also bleibend keinen Magnetismus mehr aufgenommen haben würden, während die Nadeln, die mehr Magnetismus, als man wünscht, besitzen, ihren Ueberschuſs verlieren können, ohne nach der Reduction ihren Zustand zu verändern.

Nachdem ich mich mit etwa 14 bis 15 Nadeln von gleicher Kraft versehen hatte, steckte ich sie, wie sie angewandt werden müssen, in die mit dem Zeiger *ii* versehenen Axe *pq*, hing sie an einem Seidenfaden auf, lenkte sie um 30° aus ihrer Gleichgewichtslage ab, und lieſs sie dann frei oscilliren. Ich zählte die Oscillationen, und fand 32 bis 33 in einer Minute (ohne den Zeiger *ii* erhielt ich eine Oscillation mehr, nämlich 33 bis 34). Der Unterschied ist zwar klein; doch muſs man wissen, ob man ihn bei Verfertigung vergleichbarer Galvanometer vernachläſsigen kann. Dieſs ist der Hauptpunkt der Aufgabe. Die Erfahrung wird hierauf antworten.

Vergleichung der Galvanometer.

Ich nehme zwei meiner Rahmen mit vier Multiplicatoren, die mit den Buchstaben *A* und *B* bezeichnet seyn

mögen, und versehe sie mit zwei Nadeln *a*, *b*, ausgewählt von denen, die vorhin hierzu zubereitet wurden. Ich untersuche ihren magnetischen Zustand, und finde, daſs beide 33 Oscillationen in 2′ machen. Ich verbinde die beiden Instrumente durch einen Leitungsdraht, um zu sehen, welche Anzeigen sie geben, wenn sie von demselben Strom durchlaufen werden. Die Erregung des Stroms geschieht durch eine Volta'sche Kette, die so eingerichtet seyn muſs, daſs man sie mehr oder weniger tief in gesäuertes Wasser stecken kann. Dadurch erhält man Ströme von verschiedener Intensität, was für den Beobachter nothwendig ist, damit er die beiden Instrumente an verschiedenen Punkten ihrer Skale mit einander vergleichen kann. Die Resultate finden sich in der folgenden Tafel, worin die beiden Galvanometer durch die zwei Buchstaben *Aa* und *Bb* bezeichnet sind, um anzuzeigen, daſs der Multiplicator *A* mit der Nadel *a*, und der Multiplicator *B* mit der Nadel *b* versehen ist. Die Bruchheile der Grade sind geschätzt; wo sie dazu zu klein waren, sind die Resultate mit dem Zeichen + und — versehen, um das Mehr oder Weniger anzuzeigen.

Tafel I.

Eintauchungen.	Ablenkungen von *Aa*	Ablenkungen von *Bb*	Unterschiede.
1	55°	55° ½	— ½
2	45	45 ⅓	— ⅓
3	40	40 ¼	— ¼
4	35	35	0
5	30	30 ⅕	— ⅕
6	25	25 ⅓	— ⅓
7	20	20 +	—
8	15	15	0
9	10	10 +	—
10	5	5 +	—

Diese erste Vergleichung wurde bis 55° getrieben. In diesem Intervall stieg der gröſste Unterschied auf 0°,5.

Die Unterschiede sind alle negativ, nehmen aber zu und ab, so daſs die Galvanometer an zwei Punkten völlig übereinstimmen. Dieses Resultat ist in sofern merkwürdig, als es zeigt, daſs die unvermeidlichen Fehler der Construction von der Art sind, daſs sie sich gegenseitig compensiren.

Untersucht man die Fehler näher, so sieht man, daſs sie zweierlei Art sind, daſs sie aus einer Ungleichheit im Systeme der Multiplicatordrähte, oder aus einer Verschiedenheit der Magnetnadeln entsprungen seyn können. Um zu erfahren, woher die beträchtlichsten Fehler kämen, vertauschte ich die Nadeln, indem ich die eine an die Stelle der andern setzte, und verglich darauf von Neuem das Instrument. In den vorhergehenden Tafeln waren die beiden Galvanometer durch die Buchstaben *Aa* und *Bb* bezeichnet, in der folgenden sind sie es durch die Buchstaben *Ab*, *Ba*, um die Vertauschung der Nadel anzudeuten.

Tafel II.

Ablenkungen von		Unterschiede.
Ba	*Ab*	
55°	55° ½	— ½
45	45 ¼	— ¼
40	40 ¼	— ¼
30	30	0
20	20 +	—
10	10 +	—

Die Unterschiede, welche diese Tafel zeigt, sind den in der vorhergehenden nicht ganz gleich. Die gröſsten Abweichungen finden sich jedoch an demselben Punkte der Skale, und immer auf Seite der Nadel *b*. Es ist also mehr die Verschiedenheit der Nadeln als die der Multiplicatoren, von denen die Verschiedenheiten beider Instrumente abhängt. Ich hatte dieses Resultat erwartet, und die Erfahrung hat mich in der Meinung bestärkt, daſs die

Vergleichbarkeit hauptsächlich vom magnetischen Zustand der Nadeln abhängt.

Die Nadeln *a* und *b* gaben eine gleiche Zahl von Oscillationen, und die Vertheilung des Magnetismus könnte zufällig die günstigste für die Genauigkeit der Resultate gewesen seyn. Zu dem Ende stellte ich drei andere Nadeln *c*, *d*, *e* auf die Probe, von denen die erste 33, und die beiden andern 32 Oscillationen in 2′ gaben.

Tafel III.
Oscill. v. *b* = 33; Oscill. v. *c* = 33.

Ablenkungen von *Aa*	Ablenkungen von *Bc*	Unterschiede.
60°	59°	+1
50	49	+1
40	39	+1
35	34 ½	+½
25	24 ⅔	+⅓
20	20	0
15	15	0

Tafel IV.
Oscill. v. *a* = 33; Oscill. v. *d* = 32.

Ablenkungen von *Aa*	Ablenkungen von *Bd*	Unterschiede.
62°	62° ½	−½
50	50 ½	−½
45	45 ½	−½
35	35	0
20	20 ¼	−¼
15	15+	−
10	10	0

Tafel V.
Oscill. v. *c* = 33; Oscill. v. *e* = 32.

Ablenkungen von *Ac*	Ablenkungen von *Be*	Unterschiede.
60°	60° ½	−½
50	50 ½	−½
40	40 ⅓	−⅓
35	35 ⅓	−⅓
30	30+	−
25	25	0
20	20	0

Die Nadeln *b*, *c* geben Unterschiede, die bis zu einem Grad gehen, und dennoch besitzen sie gleiche magnetische Intensität. Zwei andere, in dieser Beziehung weniger vollkommene, Combinationen, weichen nur um einen

halben Grad ab, wie die Nadeln *a*, *b* der ersten Tafel. Ich habe diese Versuche gemacht, ohne eine besondere Sorgfalt darauf zu verwenden. Diese Nadeln sind ziemlich lang und ziemlich dünn; sie müfsten vollkommen gerad und cylindrisch seyn, sind es aber nur mangelhaft. Ich habe sie geradezu genommen, ohne mir die Mühe zu geben, die vollkommensten auszuwählen, und ohne die Vertheilung des Magnetismus in ihnen näher zu untersuchen. Diese Vertheilung ist mehr oder weniger verschieden in fast ganz gleichen Nadeln, und vermöge dieser Verschiedenheiten können die Unvollkommenheiten der Form bis zu dem Grade wachsen, dafs sie die gröfsten Abweichungen erklären. Gäbe es in diesen Nadeln keine andere Verschiedenheit, als die von einer Oscillation mehr oder weniger, so ist leicht einzusehen, dafs die Resultate in keinem Punkte der Skale übereinstimmen könnten, und dafs die Unterschiede alle nach derselben Seite hin liegen müfsten. Ich habe in dieser Beziehung mehrere vergleichende Versuche gemacht, und mich überzeugt, dafs sobald zwei Magnetnadeln in ihrer magnetischen Kraft um zwei Oscillationen in zwei Minuten verschieden sind, die schwächere Nadel, an allen Punkten ihrer Skale, stärkere Resultate giebt, als die andere Nadel. Alsdann sind die Fehler, welche von der durch die Schwingungszahl gegebenen Magnetkraft abhängen, stärker als alle übrigen Abweichungen. Die Compensationen gelangen nie dahin, die aus dem Unterschied von zwei Oscillationen entspringende Wirkung zu verdecken, und die Nadel, welche von Anfang der Skale die empfindlichste ist, ist es auch an allen andern Punkten. Erstreckt sich dagegen der Unterschied im Magnetismus nur auf eine Oscillation, so verliert diese Fehlerquelle ihr Uebergewicht gänzlich; ihr Einflufs ist so schwach, dafs er von andern Unterschieden ganz compensirt werden kann. Man sieht überdiefs aus der dritten Tafel, dafs die best übereinstimmenden Instrumente nicht immer die-

jenigen sind, deren Nadeln eine gleiche Zahl von Oscillationen geben. Uebrigens zweifle ich nicht, dafs es durch eine richtige Auswahl der vollkommensten Nadeln gelingen werde, Fehler, gröfser als einen halben Grad, überall auszuschliefsen, und es ist selbst ziemlich wahrscheinlich, dafs man wenigstens für das Intervall der ersten 60°, wenn nicht gar für die ganze galvanometrische Skale, die Genauigkeit noch etwas weiter treiben werde. Jenes Intervall ist das der guten Beobachtungen; bei 60° sind die Ströme schon sehr stark und ihre Kraft variirt im Allgemeinen zu rasch, als dafs man genau den Grad bestimmen könnte.

Gegenwärtig sind meine beiden Instrumente mit zwei Nadeln versehen, welche in dem grofsen Intervall von 65° bis auf einen Viertelgrad übereinstimmen. Die Nadeln, welche so genaue Resultate geben, sind die in Tafel V. mit *ce* bezeichneten. Um sie auf diese Genauigkeit zu bringen, habe ich nichts an ihrem Magnetismus verändert; dagegen habe ich an einer eine Correction anderer Art angebracht, von der wir sogleich sprechen werden.

Tafel VI.

Ablenkungen von *Ac*	Ablenkungen von *Be*	Unterschiede.
65°	65° +	—
60	60 +	—
50	50 +	—
45	45 +	—
40	40	0
30	29 $\frac{3}{4}$	+ $\frac{1}{4}$
25	24 $\frac{3}{4}$	+ $\frac{1}{4}$
20	19 $\frac{3}{4}$	+ $\frac{1}{4}$
10	10	0

Im Innern des Rahmens ist Raum genug, um die Nadeln einige Millimeter heben oder senken zu können.

Die Wirkung der elektrischen Ströme auf sie verändert sich beträchtlich mit der Höhe. In der Ebene, mitten zwischen den Windungen, erreicht die Wirkung ihr Maximum, und dahin wurde auch für gewöhnlich die Nadel gebracht. Etwas hinauf oder hinab nimmt die Wirkung des Multiplicators ab, und diese Verringerung kann man benutzen, um die Fehler einer Nadel, die zu starke Resultate giebt, zu berichtigen. Die Nadel *e* der Tafel V. giebt vom 30sten Grade an stärkere Resultate als die Nadel *c*. Die Nadel *e* nahm dabei die Mitte des Rahmens ein; ich hob sie nun ein wenig, und bei dieser neuen Lage erhielt ich die Resultate der Tafel VI., die besser wie die der Tafel V. übereinstimmen.

Diese Correctionsart verdient zweier Gründe wegen hervorgehoben zu werden: 1) weil sie sich ohne Aenderung des Magnetismus der Nadeln vollziehen läfst, und 2) weil sie uns ein Mittel kennen lehrt, die Galvanometer in irgend einem Theile ihrer Skale in Uebereinstimmung zu bringen. Bei der Tafel V. stimmten die beiden Nadeln *c*, *e* im unteren Theil überein; die Hebung der Nadel *e* versetzte die Uebereinstimmung in den oberen Theil. Diese Versetzungen können in mehreren Fällen von Nutzen seyn, und deshalb habe ich auf sie aufmerksam gemacht.

Die angeführten Vergleichungen sind hinreichend, wie mir scheint, um den Hauptpunkt der Frage zu beantworten. Ich halte es nicht nur für möglich, vergleichbare Galvanometer zu verfertigen, sondern glaube auch, nach den oben mitgetheilten Resultaten, dafs diese Instrumente einer fast eben so grofsen Genauigkeit wie die Thermometer fähig sind. Was die Hygrometer betrifft, so weifs man, dafs ihre Abweichungen nicht selten bis zu 2 Grad gehen, während die guten Galvanometer bis fast $\frac{1}{2}$ Grad übereinstimmen. Im Fall man das System unserer Messungen annähme und befolgte, reducirte sich die Schwierigkeit auf den einzigen Punkt, eine gewisse Magnetnadel

so zu magnetisiren, dafs sie 32 bis 33 Oscillationen in 2′ machte.

Es mufs hier indefs noch ein Mangel genannt werden, den die Galvanometer mit keinem andern Instrumente theilen. Ich meine nicht die Schwächung des Magnetismus, welche oft durch unvorhergesehene Ursachen eintritt, weil es, im Fall einer solchen Störung, leicht ist, die Nadeln auf's Neue bis zum gehörigen Grade zu magnetisiren, oder durch andere von gleicher Kraft zu ersetzen. Das Uebel ist von anderer Art. Es besteht darin, dafs der Erdmagnetismus mit der geographischen Lage des Orts variirt. Eine meiner Nadeln, die hier in Italien 33 Oscillationen in 2′ macht, würde in Peru nur etwa 28′ machen *). Der Unterschied von 5 Oscillationen treibt die Abweichungen über jeden billigen Fehler hinaus, und macht die Resultate, ohne Correction, nicht mehr vergleichbar. Wie sind sie aber zu corrigiren? Auf eine ganz einfache Weise, ohne etwas an dem Magnetismus der Nadeln zu verändern. Man berichtigt nämlich den Erdmagnetismus, indem man ihn durch einen Magnetstab auf die Kraft zurück führt, welche er haben mufs, damit die Nadel des Instruments die festgesetzte Anzahl Oscillationen mache. Ich setze immer voraus, dafs diese Anzahl nach der Breite 45°, unter der ich mich befinde, regulirt sey. Nach dem Aequator hin, wo die Oscillationen der Magnetnadel abnehmen, verstärke man im gehörigen Grade den Magnetismus; nach Norden hin, wo die Oscillationen wachsen, schwäche man ihn. Begreiflicherweise ist man jedoch dieses Hülfsmittels überhoben, sobald man sich nicht viel von der Breite 45° entfernt, und sehr wahrscheinlich erstreckt sich der Vortheil, unsere Galvanometer ohne die erwähnte Correction gebrauchen zu können, auf alle Städte Europa's.

*) Diese Abnahme ist aus den Beobachtungen des Hrn. v. Humboldt berechnet, dessen Boussole zu Paris 245 Oscillationen in 10′ machte, in Peru aber nur 211.

Bei diesem Vorschlage begnüge ich mich damit, den Physikern nur eine einzige Verification, nämlich die des Magnetismus der Nadeln zu empfehlen. In einer andern Arbeit, die ich vor zwei Jahren dem Pariser Institute übersandte, beschäftigte ich mich sehr speciell mit einer Verification ganz anderer Art. Ich will sie hier wieder in Erinnerung bringen, um eine Idee von einer Methode zu geben, die unter andern Umständen von Nutzen seyn kann, wenn sie auch auf das gegenwärtige System nicht mehr anwendbar ist.

Wir haben gesehen, wie leicht es ist, unsere Instrumente für irgend ein Intervall ihrer Skale in Uebereinstimmung zu bringen. Wählen wir zu dieser Uebereinstimmung einen Punkt an dem zweckmäfsigsten Orte, welcher in der Mitte der Skale liegt, d. h. auf dem 30. Grade. Oberhalb und unterhalb desselben wird man eine gewisse Zahl von Graden haben, bei welchen die Instrumente einen gemeinschaftlichen Gang zeigen. Die Abweichungen steigen nicht bis auf $\frac{1}{2}$ Grad, wenn die beiden Instrumente mit Sorgfalt verfertigt worden sind. Thermometer und Hygrometer haben zwei feste Punkte in ihrer Skale; beim Galvanometer ist alles willkührlich, denn die beim 30sten Grad bewerkstelligte Uebereinstimmung ist nur conventionell. Diese Convention fliefst indefs aus dem Instrumente, und würde eine allgemeine Annahme verdienen, wenn der conventionelle Punkt von der Art wäre, dafs er unter allen Umständen verificirt werden könnte. Zu einer solchen Verification ist aber erforderlich, dafs der Physiker einen Strom zu seiner Verfügung habe, der immer von gleicher Stärke, und genau von 30° Stärke wäre.

Die hydro-elektrischen Ströme sind, welche Flüssigkeit man auch anwenden mag, zu veränderlich, als dafs man auf Beständigkeit ihrer Wirkungen rechnen könnte. Ich habe in dieser Beziehung eine grofse Zahl von Versuchen gemacht, allein immer ohne Erfolg; besser gelang

es

es mir mit den thermo-elektrischen Strömen. Bekanntlich erregt die bloſse Erwärmung schon elektrische Ströme, und die Wirkung dieser verändert sich nicht, so lange die Temperaturen dieselben bleiben. Nun haben wir im schmelzenden Eise und dem unter 28″ Druck siedenden Wasser zwei feste Wärmepunkte, welche man sich jederzeit leicht verschaffen kann. Macht man sich demnach eine thermo-elektrische Kette, indem man die Enden eines Metalldrahts an die Enden eines Drahts von einem andern Metalle löthet, und erhitzt die eine Löthstelle bis zum Siedepunkt des Wassers, während man die andere bis zum Frostpunkt erkaltet, so ist klar, daſs man hiedurch einen Strom erhalten wird, der, so lange diese Temperaturen beibehalten werden, seine Intensität nicht ändert. Dieser Strom ist in aller Strenge von constanter Kraft, denn die thermo-elektrische Kette, welche ihn erzeugt, ist, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, einer Genauigkeit fähig, die nichts zu wünschen übrig läſst.

Ich hatte mir mehrere thermo-elektrische Ketten verfertigt, um eine oder zwei derselben zu meinen Comparateuren zu nehmen. Anfänglich trugen meine Multiplicatoren zwei Magnetnadeln, welche dem Instrumente eine Empfindlichkeit gaben, weit gröſser als die, welche aus der Anwendung einer einzigen Nadel entspringt. Der Strom von constanter Kraft bewirkte beim System der beiden Nadeln eine Ablenkung von 36°, bei der einfachen Nadel dagegen kaum eine von 3°. Bei der ersteren Einrichtung war der thermo-elektrische Strom stark genug, um einen Punkt gegen die Mitte der Skale hin zu bestimmen; allein bei dem Systeme mit einer einzigen Nadel wurde die Wirkung desselben Stroms auf einen Punkt versetzt, der dem Nullpunkt der Theilung zu nahe lag, als daſs man die Genauigkeit der höheren Abtheilungen hätte verbürgen können. Zwar könnte man Ketten verfertigen, die Ströme von einer gröſseren Stärke als 3° geben;

allein man würde doch höchstens nur eine Kraft von 10° bis 12° erreichen, die als Mittel zur Verification immer zu klein seyn würde.

Die Idee von Ketten mit constanter Kraft ist zu sehr mit dem Project eines Comparateurs verknüpft, als dafs nicht hier noch einige Worte darüber zu sagen wären, um so mehr, da ich glaube, dafs sie noch von gröfserem Nutzen werden kann. Eine der grofsen Aufgaben, welche die besondere Aufmerksamkeit des Pariser Instituts erregt haben, besteht in der Bestimmung der gegenwärtigen Intensität des Erdmagnetismus, damit man wisse, ob diese Kraft sich im Laufe der Zeit verändere. Es ist hier nicht der Ort, die verschiedenen Vorschläge, welche man in dieser Beziehung gethan, zu untersuchen; ich bemerke blofs, dafs es immer meine Meinung gewesen ist, man werde diefs grofse Problem mit Hülfe der elektrischen Ströme von constanter Kraft auflösen. Ich wollte auch mit Hülfe dieser Ströme einen andern Comparateur verfertigen, welcher, im glücklichen Fall, ganz unabhängig vom gewöhnlichen Magnetismus seyn würde. Es ist nicht schwierig einzusehen, welche Rolle die unveränderlichen Ströme hier spielen müssen. Das Princip ist ganz einfach und nur in der Ausführung liegen die Schwierigkeiten.

Zweiter Theil.

Von der Intensität der Ströme.

Vorausgesetzt, dafs es gelungen sey, vergleichbare Galvanometer zu verfertigen, bleibt noch zu wissen übrig, welche Intensität einem jeden Punkt ihrer Skale entspricht. Diese Frage führt zur Untersuchung zweier verschiedenen Methoden, welche man die *Methode* der *Verdoppelungen* und die *Methode der Unterschiede* nennen kann. Wir wollen sie in ihrem Detail verfolgen, und mit der ersten anfangen, die zu drei verschiedenen Verfahrungsarten Anlafs giebt.

Methode der Verdoppelungen. Erstes Verfahren.

Ein Rahmen, um den zwei gleiche Drähte gewunden sind, reicht hin, um zwei Ströme zu geben, von denen einer doppelt so stark wie der andere ist. Das Verfahren, welches Hr. Becquerel bei einer seiner interessanten Arbeiten befolgt hat, ist in der Theorie ganz einfach *). Man verschafft sich auf irgend eine Weise zwei gleiche Ströme, leitet den einen durch einen der beiden Drähte des Galvanometers, und zeichnet die von ihm bewirkte Ablenkung d^0 auf. Man leitet nun den andern Strom durch den zweiten Draht; die vereinte Wirkung D^0, die hieraus entspringt, gehört offenbar einem Strome an, der doppelt so stark ist, wie der, welcher die Ablenkung d^0 gab. Gesetzt z. B., daſs zwei Ströme, von denen jeder für sich 4° giebt, vereinigt eine Ablenkung von 7° bewirkten, so wird man haben: Strom 7° = 2 Strom 4°. Nun findet sich aber der Strom 4° durch einen andern Versuch doppelt so stark wie der Strom 2°. Bezeichnen wir die Intensität von 2° mit 2,00, so wird mithin Strom 4° = 2 Strom 2° = 2 × 2,00 = 4,00, folglich Strom 7° = 2 Strom 4° = 2 × 4,00 = 8,00.

Aus diesem Beispiel wird man ersehen, daſs man dieſs Verfahren nur auf eine groſse Zahl, für alle Punkte der Skale zweckmäſsig gewählter Ströme anzuwenden braucht, um sich das Material zur Entwerfung einer *Tafel der Intensitäten* zu verschaffen.

Beim Beginne meiner Untersuchungen hatte ich mir vorgenommen, diese Methode zu befolgen; allein ich war gezwungen, sie zu verlassen, als ich die Unmöglichkeit sah, mir zwei Ströme zu verschaffen, die in allen Punkten der Skale gleich wären. Nur die thermo-elektrischen Ströme, welche durch die beiden Temperaturen 0° und 80° (überhaupt durch einen festen Temperaturunterschied [*P.*]) erregt werden, lassen sich auf eine völlige Gleichheit bringen; alle übrigen sind niemals gleich, und

*) Diese Annal. Bd. 00. S. 00. *P.*

wenn sie es sind, sind sie es nur für einen Augenblick, der sich dem Auge des Beobachters entzieht.

Zweites Verfahren.

Diefs Verfahren beruht auf einer Thatsache, die ich zuerst beobachtet habe, und von deren Richtigkeit man sich leicht überzeugen kann. Die hydro-elektrischen Ströme, so lange sie nicht eine gewisse Stärke erreichen, gehen durch den Bogen eines Multiplicators, so gut wie durch einen doppelten Bogen *), die Gränze, wo diese Eigenschaft verschwindet, liegt um so ferner, je dicker und kürzer der Leitungsdraht, und je stärker die Spannung des Stroms ist. Wir werden sogleich auf diese letzte Bedingung zurückkommen; vor der Hand genüge es zu wissen, dafs man, für alle Punkte der Skale, einen Strom finden kann, der gänzlich durch den Strom der beiden Multiplicatoren geht.

Diefs gesetzt, leite man einen Strom C durch den Multiplicatordraht und zeichne die durch ihn bewirkte Ablenkung d^0 auf; hierauf lasse man denselben Strom durch den doppelten Bogen der beiden Multiplicatore gehen und bemerke die Ablenkung D^0, welche das Instrument jetzt giebt. Der Strom C verliert beim Durchgange durch die doppelte Drahtwindung nichts. Die Wirkung D^0 ist demnach genau dieselbe, wie wenn man durch jeden Draht einen Strom von der Stärke C geleitet hätte. Mittelst dieses Kunstgriffs gelangt man demnach schon mit einem einzigen Strom zum Zweck, während man nach

*) Jeder meiner Rahmen trägt vier Multiplicatordrähte. Hier ist nur von zweien die Rede, von den übrigen in der Folge. Um sich von der Thatsache zu überzeugen, dafs Ströme von einer gewissen Intensität nichts verlieren, wenn sie durch den doppelten Bogen zweier Drähte gehen, verbinde man den Multiplicatordraht, aufserhalb des Galvanometers, mit einem Draht von gleicher Länge mit einer einzigen Wirkung desselben. Dieser Ansatz wird, bis zu einem gewissen Punkt der Skale keine Verminderung der Ablenkung bewirken.

dem vorhergehenden Verfahren zwei Ströme gebraucht, die gleich seyn müssen, es aber nie genau sind. Die Genauigkeit der Resultate hängt von einer einzigen Bedingung ab, nämlich davon, dafs der Strom während der Dauer der beiden Beobachtungen sich nicht verändere. Diefs bewirkt man durch Anwendung einer frisch erbauten Säule, erregt durch eine Säure, welche die Zinkplatten nicht zu stark angreift. Je stärker diese angegriffen werden, desto veränderlicher sind im Allgemeinen die Wirkungen. Gewöhnlich ladet man die Säulen durch ein Gemenge von Schwefel- und Salpetersäure; diefs hat seinen Nutzen, wenn man starke Effecte hervorbringen will; um sich aber möglichst unveränderliche Ströme zu verschaffen, ist es besser sich mit blofser Salpetersäure zu begnügen.

Drittes Verfahren.

Diefs Verfahren ist einer grofsen Genauigkeit fähig, erfordert aber Zeit und Sorgfalt, die man bei Anwendung zweier recht vergleichbaren Galvanometer, wie z. B. die beiden *Ac* und *Be* der Taf. VI. seyn würden, gröfstentheils ersparen kann. Statt damit anzufangen, den Strom *C* durch den Bogen eines einzigen Drahts zu leiten, um dann diese Operation bei dem doppelten Bogen der beiden Drähte zu wiederholen, leite ich den Strom zugleich durch beide Bogen, indem ich die Verbindungen auf die Weise bewerkstellige, dafs der einfache Bogen z. B. auf dem Galvanometer *Be*, der doppelte Bogen auf dem andern Galvanometer *Ac* durchlaufen wird. Man hat hier demnach auf einmal beide Beobachtungen, d. h. die Wirkung des einfachen Stroms *C* auf dem ersten Instrumente, und die Wirkung des doppelten Stroms 2 *C* auf dem andern *Ac*. Es ist hier vorausgesetzt, dafs die beiden Galvanometer vollkommen übereinstimmen, diefs findet nur an einigen Punkten der Skale statt; an andern ist die Uebereinstimmung mehr oder weniger unvollkommen; allein

da die Abweichungen bekannt sind, so kann man sie leicht nach den Resultaten der Taf. VI. berichtigen.

Gesetzt die Wirkung des Stroms *C*, am Galvanometer *Bc* beobachtet, sey $24\frac{3}{4}°$, und die Wirkung des doppelten Stroms $2C$, am Galvanometer *Ac* beobachtet, sey 32°; so hat man Strom $32° = 2$ Strom $24\frac{3}{4}°$, wenn der Gang beider Instrumente übereinstimmend ist; da aber der Galvanometer *Bc* beim 25sten Grad einen Viertelgrad weniger giebt als der Galvanometer *Ac*, so hat man, statt der ersten Gleichung, Strom $32° = 2$ Strom 25°. Dieſs Verfahren verdient durchaus den Vorzug vor den übrigen.

Fehler der Methode der Verdoppelungen.

Die eben beschriebenen Methoden laufen sämmtlich darauf hinaus, von der Intensität einfacher Ströme *C* zu der Intensität doppelter Ströme $2C$ überzugehen. Ohne Zweifel verdient das Verfahren den Vorzug, welches die besten Beobachtungen giebt; allein es wäre möglich, daſs, in dem vortheilhaftesten Falle, der kleinste Fehler, der bei den ersten Graden der Skale begangen wird, groſse Fehler gäbe, wenn man ihn vielmals verdoppelte, um zu den letzteren Abtheilungen der Skale zu gelangen. Dieſs muſs daher mit etwas Aufmerksamkeit untersucht werden.

Ich habe mich durch mehrmals wiederholte Versuche überzeugt, daſs, bis zum vierten Grade der Skale, die Intensitäten des Stroms den Ablenkungen proportional sind. In der That findet man, daſs der Strom 4° das Doppelte vom Strom 2° ist, eben so wie der Strom 2° das Doppelte vom Strom 1°. Die Intensitäten der Ströme der drei ersten Grade sind also offenbar den Zahlen 2, 3 und 4 gleich.

Anderweitige Beobachtungen gaben sehr nahe die folgenden Resultate:

Strom von 54°; 44°; 34°; 27°; 21°; 16°; 11°; 7°;
gleich zweimal
Strom von 44°; 34°; 27°; 21°; 16°; 11°; 7°; 4°.

Wären diese Resultate genau, so würde man, vom Strom $4^\circ = 4{,}00$ zu den höheren Graden übergegangen, folgende Werthe erhalten:

Strom von	4°		=	4,00
- -	7	(=2 Strom 4°)	=	8,00
- -	11	(=2 - 7)	=	16,00
- -	16	(=2 - 11)	=	32,00
- -	21	(=2 - 16)	=	64,00
- -	27	(=2 - 21)	=	128,00
- -	34	(=2 - 27)	=	256,00
- -	44	(=2 - 34)	=	512,00
- -	54	(=2 - 44)	=	1024,00.

Allein der Strom 7° ist nicht genau das Doppelte vom Strom 4°; die besseren Beobachtungen gaben ihn etwas schwächer. Die Viertelgrade sind durch Schätzung bestimmt, und indem man den Zeiger innerhalb dieser Viertelgrade schwingen liefs, konnte man auch noch die Achtel der Grade schätzen. Die Fehler der Ablesung steigen daher nicht bis zu letzterem Bruch; und wenn man auch nicht bestimmen kann, wie viel am Strome 4° fehlt, damit er die Hälfte des Stroms 7° sey, so beträgt doch sicher das Fehlende noch nicht einen Achtelgrad. Gesetzt also, der Strom 7° sey das Doppelte des Stroms $3^\circ\frac{7}{8}$, so geht man von einer Angabe aus, die um eben so viel unterhalb der wahren Zahl liegt, wie die eben gebrauchte oberhalb derselben lag. Die letztere Annahme giebt folgende Werthe:

Strom von	$3\frac{7}{8}^\circ$	. . =	3,875
- -	7	. . =	7,75
- -	11	. . =	15,500
- -	16	. . =	31,00
- -	21	. . =	62,00
- -	27	. . =	124,00
- -	34	. . =	248,00
- -	44	. . =	496,00
- -	54	. . =	992,00.

Diese Werthe weichen von den vorhergehenden nur um ein Zweiunddreifsigstel ab. Man sieht z. B., dafs der Strom von 16°, welcher in der ersten Progression 32,00 war, in der zweiten auf 31,00 herabgekommen ist. Diese Verringerung von $\frac{1}{32}$ bleibt sich für alle übrigen Werthe gleich, denn es ist in diesem Beispiel angenommen, dafs nur die erste Gleichung mit einem Fehler behaftet sey.

Wie man sich aber bei der ersten Vergleichung um $\frac{1}{8}$° irren kann, so ist auch, wie man leicht sieht, ein ähnlicher Fehler bei allen übrigen Beobachtungen möglich. Im vorliegenden Beispiel geht man achtmal vom einfachen Strom zum doppelten Strom über. Sind alle diese Vergleichungen um $\frac{1}{8}$ Grad zu klein, so addiren sich die Fehler, und die Intensität des Stroms von 54° wird weit fehlerhafter, als wir sie angegeben haben. Obgleich eine solche Combination nicht wahrscheinlich ist, so sieht man doch, wie gefährlich es seyn würde, dem Zufall die Sorge der Compensation zu überlassen. Wenn man das erste Mal ein zu schwaches Resultat abgelesen hat, so nehme man das zweite zu grofs, das dritte zu klein, und so weiter. Durch eine solche Abwechslung der Fehler in plus mit denen in minus, gelingt es sie bis zu einem gewissen Punkt zu compensiren. Indefs mufs ich bekennen, dafs diese Methode nicht die beste ist; es giebt eine andere, welche den Vorzug verdient, nämlich die schon vorhin erwähnte *Methode der Unterschiede.*

Methode der Unterschiede.

Wir haben bereits bemerkt, dafs die Intensitäten der Ströme der ersten vier Grade den Graden selbst, d. h. den Zahlen 1, 2, 3, 4, proportional sind. Vom 4ten bis zum 7ten Grad ist diese Proportionalität schon um etwas fehlerhaft; denn der Strom von 7° (das Doppelte vom Strom 4°) ist beinahe =8,00, statt =7,00 zu seyn. Vom 4ten bis 7ten Grad ist demnach eine Einheit auf

die numerischen Werthe der Ströme der drei Grade 5, 6, 7 zu vertheilen. Der Strom 11° (das Doppelte vom Strom 7°) ist 16,00 = Strom 7° + 8,00. Es giebt demnach vom 7ten bis zum 11ten Grad eine Differenz von 8,00, die unter die Werthe der vier Grade 8, 9, 10, 11 vertheilt werden mufs. Nach dem 11ten Grade nehmen die Differenzen immer mehr und mehr zu, so rasch, dafs der Strom von 54° schon 1000mal stärker ist, als der von 1°. Kennte man das Gesetz dieser Zunahme, so wäre nichts leichter, als eine Tafel der Intensitäten zu entwerfen; allein diese Kenntnifs mangelt uns gänzlich, und man mufs daher zu einer langen Reihe von Versuchen seine Zuflucht nehmen, wenn man auf diese Weise die ganze Skale des Galvanometers durchlaufen will.

Man messe z. B. zwei Ströme, einen von der Kraft 10°, und den andern von der Kraft 9°; nehme darauf die Differenz dieser beiden Ströme, indem man sie in entgegengesetzter Richtung durch zwei gleiche Drähte des Instruments gehen läfst, so findet man:

Strom von 2° = Strom 10° — Strom 9°.

Auf ähnliche Weise erhält man die folgenden Resultate:

Strom von 3°	= Strom 13°	— Strom 12°
Strom von 4	= Strom 16	— Strom 15
Strom von $5\frac{1}{2}$	= Strom 19	— Strom 18
Strom von 7	= Strom 22	— Strom 21
Strom von 8	= Strom 24	— Strom 23
Strom von 10	= Strom 27	— Strom 26
Strom von 12	= Strom 31	— Strom 30
Strom von 13	= Strom 34	— Strom 33
Strom von 14	= Strom 37	— Strom 36
Strom von 15	= Strom 40	— Strom 39
Strom von 17	= Strom 45	— Strom 44
Strom von 19	= Strom 50	— Strom 49
Strom von $21\frac{1}{2}$	= Strom 55	— Strom 54
Strom von 24	= Strom 60	— Strom 59.

Nach dieser Reihe von Differenzen habe ich die folgende Tafel der Intensitäten entworfen.

Tafel der Intensitäten.

Kraft des Stromes in				Kraft des Stromes in			
Graden.		Zahlen.		Graden.		Zahlen.	
	Diff.		Diff.		Diff.		Diff.
1°		1,00		31	12,00 *	187,68	18,19
2		2,00	1,00	32	12,33 *	206,87	19,19
3		3,00	1,00	33	12,66	227,06	20,19
4		4,00	1,00	34	13,00 *	248,25	21,19
5		5,20	1,20	35	13,33	270,55	22,30
6		6,40	1,20	36	13,66	293,96	23,41
7		7,80	1,40	37	14,00 *	310,48	24,52
8		9,40	1,60	38	14,33	344,22	25,74
9		11,20	1,80	39	14,66	371,18	26,96
10	2°,00 *	13,20	2,00	40	15,00 *	399,36	28,18
11	2 ,33	15,53	2,33	41	15,40	429,14	29,78
12	2 ,66	18,19	2,66	42	15,80	460,52	31,38
13	3 ,00 *	21,19	3,00	43	16,20	493,62	33,10
14	3 ,33	24,52	3,33	44	16,60	528,56	34,94
15	3 ,66	28,18	3,66	45	17,00 *	565,34	36,78
16	4 ,00 *	32,18	4,00	46	17,40	604,20	38,86
17	4 ,50	36,78	4,60	47	17,80	645,14	40,94
18	5 ,00	41,98	5,20	48	18,20	688,28	43,14
19	5 ,50 *	47,78	5,80	49	18,60	733,74	45,46
20	6 ,00	54,18	6,40	50	19,00 *	781,52	47,78
21	6 ,50	61,28	7,10	51	19,50	832,50	50,98
22	7 ,00 *	69,08	7,80	52	20,00	886,68	54,18
23	7 ,50	77,68	8,60	53	20,50	944,41	57,73
24	8 ,00 *	87,08	9,40	54	21,00	1005,69	61,28
25	8 ,66	97,67	10,59	55	21,50 *	1070,87	65,18
26	9 ,33	109,53	11,86	56	22,00	1139,95	69,08
27	10 ,00 *	122,73	13,20	57	22,50	1213,33	73,38
28	10 ,50	137,10	14,37	58	23,00	1291,01	77,68
29	11 ,00	152,63	15,53	59	23,50	1373,39	82,38
30	11 ,50	169,49	16,86	60	24,00 *	1460,47	87,68

Ich will nicht in das Ganze Detail dieser Versuche eingehen, und bemerke daher blofs, dafs, wenn ich nicht

zwei vergleichbare Galvanometer zur Hand gehabt hätte, ich aller Wahrscheinlichkeit nach nicht zum Ziele gekommen wäre. Zwei Ströme nach einander zu messen und darauf den Unterschied nehmen, ist ein Versuch, welcher drei successive Operationen verlangt, während derer sich die Kraft des Stroms immer mehr oder weniger verändert. Man mufs daher die nämlichen Beobachtungen mehrmals wiederholen, die eingetretenen Variationen des Stroms in Rechnung ziehen und sie discutiren, bevor man bei einem Resultate stehen bleibt. Am besten ist es, zwei Galvanometer anzuwenden; die drei Operationen reduciren sich dann auf zwei, d. h. auf die Messung der beiden Ströme nach einander an einem und demselben Instrument; die Differenz wird dann gleichzeitig mit dem andern Galvanometer genommen, welche auf eine zweckmäfsige Weise mit dem ersten in Verbindung gesetzt ist. Hätte ich übrigens diese Arbeit wiederholen müssen, würde ich mich nicht mit zwei Galvanometer begnügt, sondern drei angewandt haben, einen für jeden Strom und den dritten für die Differenz. Die Abweichungen der drei Instrumente lassen sich, nachdem man sie mit einander verglichen hat, ohne Mühe berichtigen.

Die Tafel der Intensitäten ist der Hauptsache nach in 2 Columnen getheilt; die erste enthält die Grade der Ablenkung, die zweite den numerischen Werth eines jeden Grades; jede Abtheilung hat ihre Columne von Differenzen, die eine in Graden, die andere in Zahlen. Die Beobachtung giebt unmittelbar die Differenzen in Grade; diese sind, wie wir gesehen:

$$\text{Strom } 10^\circ - \text{Strom } 9^\circ = \text{Strom } 2^\circ$$
$$\text{Strom } 13^\circ - \text{Strom } 12^\circ = \text{Strom } 3^\circ.$$

Man reducirt diese Differenzen auf Zahlen, indem man vom Werthe der ersten Grade ausgeht. Diejenigen Differenzen in Graden, welche durch Beobachtung gegeben sind, haben ein Sternchen neben sich; die nicht bezeichneten sind arithmetische Mittel. Es wäre ganz unnütz,

sich mit einem genaueren Interpolationsgesetz zu beschäftigen; denn die Fehler, welche man in dieser Beziehung begehen kann, sind ohne Zweifel sehr klein gegen die, mit denen die Beobachtungen behaftet sind. Ich hätte zwar den Gang der Differenzen durch eine empirische Formel minder unregelmäſsig machen können; allein die Tafel würde dadurch nichts gewonnen haben. Es ist überdieſs besser, alle Unregelmäſsigkeiten offen da liegen zu lassen, als sie auf irgend eine Weise zu verstecken.

Die Genauigkeit der Tafel hängt vor allem von der Sorgfalt ab, mit der man die Werthe der ersten Grade festgesetzt hat. Ich habe den Anfang der Tafel mehrmals wiederholt, bald nach der Methode der Verdoppelungen, bald nach der Methode der Unterschiede. Die Zahlen, welche den ersten neun Graden gegenüber stehen, sind aus dem gemeinschaftlichen Gebrauche beider Methoden hervorgegangen, und aus den besten Beobachtungen ausgewählt. Ich bin gewiſs, daſs sie nur wenig von der Wahrheit abweichen; allein dennoch ist es kaum wahrscheinlich, daſs der Werth der höheren Grade so genau sey, wie der des unteren Theils der Skale. Ich habe indeſs die Tafel in fast allen Punkten geprüft, und mich überzeugt, daſs sie nirgends um einen halben Grad fehlerhaft ist.

Rückstände der Ströme.

Der Galvanometer miſst nur den Strom, der durch seinen Draht geht; allein, wenn ein Strom von einer etwas mächtigen Quelle ausflieſst, welcher Theil geht durch den Draht des Instruments, und welcher nicht? Zunächst muſs man die thermo-elektrischen Ströme wohl von den hydro-elektrischen unterscheiden.

Thermo-elektrische Ströme.

Diese Ströme werden mit der Verlängerung ihres Bogens in einer auffallenden Weise schwächer. Das Gesetz

dieser Abnahme ist sehr verwickelt; ich habe mich davon bei mehreren Gelegenheiten überzeugt, besonders aber, als ich suchte, welche Länge man einem Multiplicatordraht geben müsse, damit er die gröfsten Wirkungen hervorbringe. Ich habe gesehen, dafs das *Maximum* bei einer gewissen Zahl von Windungen des Drahts eintritt; eine gröfsere, wie eine kleinere Anzahl schwächt die Empfindlichkeit des Instruments. Aber diefs gilt, wohl zu merken, nur von den thermo-elektrischen Strömen. Für die hydro-elektrischen Ströme ist das Instrument desto empfindlicher, je mehr man die Windungen des Drahts um den Rahmen vervielfältigt. Der Unterschied ist so schneidend, dafs man sich darin nicht irren kann. Er erklärt sich ziemlich gut, wenn man von der bekannten Thatsache ausgeht, dafs die Leitungsfähigkeit des Verbindungsdrahts weit unvollkommner ist für Ströme von *schwacher Spannung*, zu denen die thermo-elektrischen Ströme gehören, als für Ströme von *starker Spannung*, für die hydro-elektrischen Ströme.

Aus diesem Grunde ist die Aufsuchung der Rückstände in dem einen Falle viel einfacher als in dem andern. Für die thermo-elektrischen Ströme scheint mir sogar die Aufgabe so verwickelt, dafs ich sehr zweifle, ob sie auf dem Wege des Experimentes lösbar sey. Wir versuchen ihre Lösung demnach nur für die hydro-elektrischen Ströme, wo sich nicht so viele Schwierigkeiten darbieten.

Hydro-elektrische Ströme.

Als erste Regel mufs hier aufgestellt werden, dafs, *bei gleicher Kraft*, diese Ströme einen desto unbedeutenderen Rückstand hinterlassen, als die Zahl der Volta'schen Elemente, aus denen sie entspringen, beträchtlicher ist.

Der Rahmen unseres Comparateurs trägt vier Multiplicatore. Gesetzt einer dieser Drähte stehe in Verbin-

dung mit einer gewissen Quelle Volta'scher Elektricität, und diese bewirke eine mit d^0 bezeichnete Ablenkung der Magnetnadel. Man setze einen andern Draht mit derselben Quelle in Verbindung; der Strom wird sich unter beide Leiter theilen, und eine Wirkung hervorbringen, welche die erste d^0 um eine gewisse Gröfse r^0 übertrifft, sobald der Strom zu stark ist, um gänzlich durch einen einzigen Draht zu gehen. Man verbinde nun noch den dritten Draht mit derselben Quelle; der Strom wird den drei Leitern folgen, und eine um r' gröfsere Ablenkung bewirken, sobald der Strom, wegen seiner Kräftigkeit, nicht ganz durch die beiden ersten Drähte gehen kann. Fügt man den vierten Draht hinzu, so wird man eine abermalige Zunahme r'' der Ablenkung erhalten, sobald der Strom sich durch die drei ersten Leiter nicht gänzlich entlud.

Diefs ist die Art, das Gesetz der Rückstände zu untersuchen. Durch Anwendung derselben auf eine einfache Kette erhielt ich die in folgender Tafel befindlichen Resultate. Die Volta'sche Kette war so eingerichtet, dafs man sie mehr oder weniger tief in gesäuertes Wasser tauchen konnte, um Ströme von pafslicher Stärke zu erhalten.

Stufenweise Eintauchung.	Ablenkungen bei Entladung des Stroms durch			
	einen Draht.	zwei Drähte.	drei Drähte.	vier Drähte.
1	10^0	$10^0 + 0$	$10^0 + 0 + 0$	$10^0 + 0 + 0 + 0$
2	18	$18 + \frac{1}{8}$	$18 + \frac{1}{8} + 0$	$18 + \frac{1}{8} + 0 + 0$
3	23	$23 + \frac{1}{4}$	$23 + \frac{1}{4} + \frac{1}{8}$	$23 + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + 0$
4	29	$29 + \frac{1}{2}$	$29 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}$	$29 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8}$
5	37	$37 + 1$	$37 + 1 + \frac{1}{2}$	$37 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}$
6	47	$47 + 2$	$47 + 2 + 1$	$47 + 2 + 1 + \frac{1}{2}$

Die Resultate dieser Tafel beginnen bei 10^0. Der Strom von dieser Kraft geht gänzlich durch einen einzigen

Draht, da die drei übrigen seiner Wirkung nichts hinzufügen.

Der Strom von 18° ist schon stark genug, einen Rückstand zu geben; der zweite Draht fügt $\frac{1}{8}$°, den ersten wahrnehmbaren Bruchwerth, hinzu; die beiden andern fügen nichts hinzu.

Bei 23° sind die Rückstände $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{8}$. Den ersten erhält man mit dem zweiten Draht, den andern mit dem dritten. Der vierte Draht fügt nichts hinzu.

Bei 29° giebt es drei Rückstände, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$. Der vierte Draht, der im vorhergehenden Falle nichts hinzufügte, giebt einen Zuwachs von $\frac{1}{8}$, d. h., wie wir schon gesagt, den kleinst wahrnehmbaren Bruch. Ein fünfter Draht würde nichts von Bedeutung hinzufügen. Der Strom von 29° ist demnach der erste, den man ganz mit den vier Drähten des Instrumentes messen kann. Die Ströme von gröfserer Kraft finden in dem Galvanometer keine hinlängliche Zahl von Leitern, um sich vollständig zu entladen. Der Strom von 37°, welcher als Rückstände die Gröfsen 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ giebt, würde einen fünften Draht erfordern, um in seiner Gesammtheit hindurchzugehen; und für den Strom von 47°, dessen erste Rückstände 2, 1, $\frac{1}{2}$ sind, müfste man einen sechsten Draht hinzufügen.

Das Gesetz dieser Rückstände ist so sichtbar, dafs man die Reihe in allen Fällen, wo sie nicht bis zum letzten Gliede getrieben wäre, ergänzenkann. Die Rückstände nehmen in der geometrischen Reihe $2:1:\frac{1}{2}:\frac{1}{4}\ldots$ ab, deren Summe $2r - \frac{1}{8}$ ist, gegeben blofs durch den ersten Rückstand r und den letzten $\frac{1}{8}$. Ich bin weit entfernt zu glauben, dafs dieses Resultat eine mathematische Genauigkeit habe; vielmehr ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Gesetz der Rückstände verwickelter ist. Dasjenige, zu welchem wir gelangten, mufs als ein annäherndes Gesetz betrachtet werden, dessen die Physiker sich so lange bedienen können, bis ein genaueres aufgefunden ist.

Die Tafel der Rückstände enthält die Elemente einer

andern Approximation. Schreiben wir in drei Columnen: 1) die Grade D^o der Ströme, wie sie in vorhergehender Tafel enthalten; 2) die Intensitäten dieser Ströme, nach der von uns hierüber entworfenen Tafel; 3) die Rückstände $2r-\frac{1}{8}$ mit ihren Aequivalenten in Zahlen, so erhält man die folgende Tafel:

Ablenkungen D^o.	Intensitäten *I*.	Rückstände $2r-\frac{1}{8}$.	
		Grade.	Zahlen.
10°	41,98	0°,125 =	$0{,}73 = \frac{1}{58}(41{,}98)$
23	77,68	0 ,375 =	$3{,}53 = \frac{1}{22}(77{,}68)$
29	152,63	0 ,875 =	$14{,}75 = \frac{1}{10}(152{,}63)$
37	318,48	1 ,875 =	$49{,}33 = \frac{1}{6,5}(318{,}48)$
47	645,14	3 ,875 =	$181{,}00 = \frac{1}{3,6}(645{,}14)$

Vergleicht man die Intensitätszahlen *I* mit den Graden der Rückstände, so sieht man, dafs diese beiden Gröfsen, ausgenommen die Werthe in der ersten Linie, fast in gleichem Verhältnisse zunehmen. Die einen wie die andern verdoppeln sich von Glied zu Glied. Die Rückstände nehmen also beinahe wie die Intensitäten zu; allein in diesem Verhältnisse sind, was man nicht übersehen darf, die Rückstände noch in *Graden* ausgedrückt. Auf *Zahlen* gebracht, stellen sie eine Reihe dar, die schnell, aber ohne alle scheinbare Regelmäfsigkeit abnimmt *). Vergleicht man nämlich die Intensität der Rückstände mit der Intensität der zugehörigen Ströme, so erhält man die Reihe $\frac{1}{58}$, $\frac{1}{22}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{6,5}$, $\frac{1}{3,6}$: die ersten Glieder nehmen in einem stärkeren Verhältnifs als das 1:2 zu, die letzteren dagegen in einem schwächeren. Ohne eine Folgerung aus diesem Resultat zu ziehen, bemerke ich nur, dafs die Verluste

*) Um diese Reduction zu bewerkstelligen, addirt man zur Ablenkung D^o ihren Rückstand in Graden $=2r-\frac{1}{8}$, sucht in der Tafel die Intensität des Stromes $=D^o+2r-\frac{1}{8}$ auf, und leitet aus dieser Zahl die der Ablenkung D^o entsprechende Intensität ab.

lüste bei den Rückständen der Ströme mit einer nicht geahneten Schnelligkeit zunehmen. Der Strom von 18° verliert kaum $\frac{1}{18}$ seiner Kraft; der von 47° verliert schon zwei Siebentel.

Diese Details beziehen sich nur auf Ströme, erregt von einer einfachen Volta'schen Kette; indefs lassen sich die Rückstände der von mehreren Elementen erregten Ströme auf gleiche Weise bestimmen. Das von uns für die einfache Kette angegebene Gesetz findet man bei der Säule wieder, nur erscheint der erste Rückstand später. Eine Säule z. B., die aus 12 Elementen besteht und eine Ablenkung von 30° giebt, erzeugt einen Strom, welcher gänzlich durch einen einzigen Draht meines Instruments geht; ein einziges Element von ebenfalls 30° Kraft giebt dagegen einen Strom, welcher, in einem einzigen Draht, $\frac{1}{10}$ seiner Intensität verliert.

Hier ein anderes Resultat, welches, wenn man alle Drähte des Comparateurs gebraucht, bemerkt zu werden verdient. Eine Säule von 14 bis 15 Elementen und der Kraft 60°, giebt einen Strom, der nicht ganz durch einen einzigen Draht zieht, wohl aber vollständig bei Mitwirkung der drei übrigen Drähte. Man sieht hieraus, dafs es etwas sagen will, Säulen von etwas beträchtlicher Kraft vollständig zu entladen, denn um bis zu dem Punkte 60° zu gelangen, mufs man Elemente von 24 bis 30 Quadratzoll Oberfläche anwenden.

Wir treiben diese Details nicht weiter, weil es hier nicht der Ort ist, die Untersuchung über die Rückstände zu erschöpfen. Die Resultate und die Erläuterungen, die wir von ihnen gegeben haben, reichen hin, die Physiker in den Stand zu setzen, die mit dem Galvanometer erhaltenen Messungen zu vervollständigen. Unter diesem Gesichtspunkt lag die Frage wegen der Rückstände im Plane meiner Arbeit, und die Beschäftigung mit derselben war nothwendig, um nicht der Intensitätentafel eines Supplements zu berauben, das, wie mir scheint, von allgemei-

cylinder, aus zwei von einander zu schraubenden Stücken bestehend, von denen eins die Nadel *ns*, und das andere den Zeiger *ii* trägt. Der obere nimmt den kleinen Ring *o* auf, welcher an dem Faden hängt. Höhe $pq = 8$, Durchmesser $= 2$ Millimeter. Das Gewicht des Cylinders, mit Nadel und Zeiger, ist 0,79 Grm., das der Nadel allein 0,21 Grm. Der Abstand zwischen Nadel *ns* und Zeiger *ii* ist 12 Millimeter.

Fig. 2. Taf. III. Rahmen. Der von den 4 Multiplicatordrähten bedeckte Theil mufs genau folgende Dimensionen haben: Länge $ab = 90$, Breite *aa* oder $bb = 11$, Höhe $cd = 13$ Millimeter. Die Seiten *mn*, *op* ragen um 2,5 Millim. über die Ebenen *cd* hervor. Diese Höhe reicht hin, um die Schnur aufzunehmen, ohne die unmittelbare Befestigung des Kreises *CC* auf die Seiten *mn*, *mn* zu hindern. — *xy* rhomboïdale Oeffnung, um die Nadel *ns* in den Rahmen zu bringen. Die oberen Seiten *mn*, *mn* sind gewölbt, damit man die Windungen der Schnur trennen und auf jeder Seite befestigen könne, so dafs die Oeffnung *xy* frei bleibt. Diese Windungen werden durch Seidenfäden an die Seiten *mn*, *mn* festgebunden. — *ff* kleine Ohren von Metall an den untern Seiten *op*, um durch sie, mittelst Schrauben, den Rahmen an die Platte zu befestigen.

Die vier Multiplicatordrähte sind in der ganzen Länge ihrer Windung um den Rahmen zusammengedreht, und trennen sich erst da, wo sie den Rahmen verlassen und zu den Stiften I., II., III. geführt sind. Die Stifte I., II. gehören zum ersten Draht, III., IV. zum zweiten, V., VI. zum dritten, VII., VIII. zum vierten. Der um den Rahmen gewundene Theil der Schnur ist 870 Millimeter lang. Die Drehung der Schnur ist so stark, dafs jeder Draht sich beim Abdrehen um 17 Millimeter verlängern würde. Vom Rahmen zu den Stiften ist jeder Faden 150 Millimeter lang. Der um die Stifte gewundene Theil hat aufserdem bei jedem Draht eine Länge von 140 — 150

Millimeter. Im Ganzen braucht man für jeden Draht eine Länge von 1480 Millimeter. Die Drähte sind genau $\frac{2}{3}$ Millimeter dick, mit Seide übersponnen fast 1 Millimeter. Man glüht sie vor dem Bespinnen aus, wodurch sie weicher werden, und sich leichter zusammendrehen und um den Rahmen legen lassen.

Die Leitungsfähigkeit der Drähte hängt nur von ihren Dimensionen ab. Die kleinen Unterschiede in der Beschaffenheit dieses oder jenes Kupfers sind von keinem Einfluſs. Das Instrument muſs so aufgestellt werden, daſs der Zeiger *ii* sich auf Seite des Beobachters befinde. Man dreht daher den hintern Theil der Tafel gegen Nord, und den vorderen I., II., III. etc. gegen Süden.

III. *Beschreibung eines Thermo-Multiplicators oder elektrischen Thermoskops; von Hrn. Leopold Nobili in Reggio.*

(*Bibliothèque universelle T.* 44. *p.* 225.)

Als ich zum ersten Male von meinem Galvanometer mit zwei Nadeln *) sprach, führte ich mehrere Versuche zum Beweise der Empfindlichkeit dieses Instrumentes an. Ich erwähnte unter andern, daſs man eine der Löthstellen einer thermo-elektrischen Kette nur um zwei Grad über die Temperatur der Umgebung zu erwärmen brauche, um eine Ablenkung von 15 bis 20° am magnetischen Indicator zu erhalten **). Von da an hielt ich es für wahrscheinlich, daſs ein nach allen Regeln construirter Galvanometer ein ungemein empfindliches Differentialthermometer werden könnte. Durch sonstige Geschäfte abgehalten, konnte ich erst im verflossenen Sommer ernstlich an die Con-

*) Diese Annal. Bd. 84. S. 338. *P.*

**) *Biblioth. univers. T. XXIX. p.* 124.

struction eines solchen Instrumentes denken. Nach mehreren Versuchen blieb ich bei der folgenden Einrichtung stehen, welche mehrere Vortheile darbietet, besonders den einer Empfindlichkeit, die selbst die der Bréguet'schen Metallthermometer übertrifft.

Das Instrument besteht aus zwei Haupttheilen, aus einem Galvanometer mit zwei Magnetnadeln, und aus einer thermo-elektrischen Büchse *SS* (Fig. 3. Taf. III.). Die Form des Galvanometers weicht wenig von denen ab, die ich meinen tragbaren Galvanometern gegeben habe. Der Hauptunterschied liegt in dem Rahmen, der solche Dimensionen hat, daſs der umgewickelte Draht viel kürzer ist, als in den gewöhnlichen Rahmen.

Die Büchse *SS* enthält eine thermo-elektrische Säule, aus sechs Ketten von Wismuth und Antimon bestehend. Fig. 4. Taf. III. zeigt diese Ketten, in gerade Linie gestellt; in der Wirklichkeit stehen sie aber im Kreise, um in die Büchse *SS* gestellt werden zu können. Man sieht nur die ungeraden Löthstellen 1., 3., 5. u. s. w.; die geraden Löthstellen 2., 4., 6. u. s. w., sind durch die Büchse verdeckt, und überdieſs mit einem Kitt umgeben. Die oberen Löthstellen ragen zwei bis drei Linien über den Kitt hervor.

An die Enden *AB* der Säule sind zwei Ansätze *A B'* gelöthet, welche zur Büchse herausragen und zur Aufnahme von Drähten dienen, durch welche sie mit den Enden des Multiplicators in Verbindung gesetzt werden. Diese Ansätze sind, wie der Galvanometerdraht, von Kupfer.

Die Büchse ist so eingerichtet, daſs man sie nach Belieben an den Galvanometer setzen kann. Man kann dann das Instrument z. B. unter die Glocke einer Luftpumpe bringen, und so die Kälte messen, welche beim Auspumpen der Luft eintritt. Alle ungeraden Löthstellen 1., 3., 5., .. der Ketten stehen in unmittelbarer Berüh-

rung mit der Luft der Glocke, und erkälten sich beim ersten Hub der Stempel, während die unteren Löthstellen, wegen ihrer Bekleidung mit Kitt, den Eindruck der Kälte nicht erfahren. Dadurch entsteht ein elektrischer Strom, welcher wie gewöhnlich auf die Magnetnadeln des Galvanometers wirkt. Denselben Versuch kann man auch anstellen, ohne den Galvanometer in die Glocke zu bringen; nur die thermo-elektrische Kette braucht sich in derselben zu befinden.

Das eben beschriebene Instrument bietet mehrere Vorzüge vor den bis jetzt bekannten Thermometern dar.

1) Seine Empfindlichkeit ist 15 bis 20 Mal gröfser, als die der Bréguet'schen Thermometer. Eine Temperaturveränderung von 2 Grad entspricht bei der Nadel des Multiplicators schon einem Bogen von 30 bis 40°. Um eine rohe Idee von dem Unterschiede in der Empfindlichkeit beider Thermometer zu geben, sage ich nur, dafs, als eine und dieselbe Person einige Male auf die Feder des Bréguet'schen Thermometers und auf die Büchse *SS* hauchte, die Nadel des ersten Instruments um 10 bis 12 Grad vorschritt, während die des letzteren einen Bogen von 150° und mehr durchlief.

2) Der Zeiger des Thermo-Multiplicators befindet sich an einer Seite, und die thermometrische Substanz an der andern. Diese Substanz, nämlich die Säule der Büchse *SS*, kann beliebig weit vom Galvanometer gestellt werden, wenn man nur die Verbindung durch Drähte von gehöriger Länge unterhält. Diese Trennung kann in mehreren Fällen von Nutzen seyn, z. B. bei sehr zarten Versuchen, wo der Beobachter fürchtet, die Resultate durch den Einflufs seiner eignen Wärme abzuändern.

3) Mit den gewöhnlichen Thermometern kann man die Temperatur im Innern eines Gefäfses nur ermitteln, sobald es durchsichtig ist, und also die Theilung sehen läfst. Diese Bedingung ist beim Thermo-Multiplica-

tor ganz überflüssig. Die Büchse wird in das undurchsichtige Gefäfs gebracht, und der Galvanometer bleibt aufserhalb, beim Beobachter.

4) Die thermo-elektrische Substanz in der Büchse *SS* kann unter allen Umständen angewandt werden, da sie weder der Zerbrechung unterworfen ist, noch durch Erschütterung leidet. Man kann z. B. mittelst eines Blasebalgs einen Luftstrom auf eine oder mehrere Ketten der Säulen richten, und beobachten, ob hiebei Wärme entwickelt wird; während das Bréguet'sche und ähnliche Thermometer zu diesem Versuche nicht geeignet sind.

5) Es ist noch unbekannt, ob sich beim Zusammendrücken des Wassers Wärme entwickelt. Bei den Versuchen der HH. Colladon und Sturm gab das Bréguet'sche Thermometer keine Anzeige davon *); der Versuch wäre daher mit dem weit empfindlicheren Thermo-Multiplicator zu wiederholen.

6) Die Versuche über die Wärmkraft der verschiedenen Farben des Sonnenspectrums sind nicht ganz entscheidend. Es wäre nützlich, sie mit diesem neuen Instrumente zu wiederholen, da es sich sehr zu dieser Art von Beobachtungen eignet, man mag nun der Büchse die hier gegebene Form lassen, oder eine nach den Umständen abgeänderte Form geben.

7) Das Instrument kann mit Vortheil zu allen Untersuchungen über die Natur der strahlenden Wärme u. s. w. benutzt werden.

Die Form, welche ich der thermo-elektrischen Büchse gegeben habe, scheint mir für die meisten Versuche die bequemste zu seyn. Diese Einrichtung ist die einfachste. Es ist übrigens gut, eine Büchse mit abnehmbarem Boden zu haben, damit man nöthigenfalls die geraden Löthstellen 2., 4., 6., statt der ungeraden 1., 3., 5. gebrauchen könne. Setzt man die einen oder die andern in schmelzendes Eis, so erhält man einerseits eine constante Tem-

*) Diese Annal. Bd. 88. S. 163. P.

peratur, die in mehreren Fällen erlauben würde, zwei Versuche neben einander anzustellen.

Die Dimensionen des Multiplicators in diesem Instrumente sind so gewählt, dafs die thermo-elektrischen Ströme den gröfsten Effect hervorbringen können. Ueberdiefs ist diefs Instrument sehr empfindlich, selbst für hydro-elektrische Ströme, so dafs man sich desselben auch für diese bedienen kann, ohne zu stärkeren Multiplicatoren seine Zuflucht zu nehmen, ausgenommen im Fall sehr zarter Versuche. Um in allen Fällen die gröfste Wirkung zu haben, bedarf man zweier Galvanometer, einen für hydro-elektrische und einen für thermo-elektrische Ströme. Will man nur einen, so zieht man den zum Thermo-Multiplicator angewandten vor; er ist der vortheilhafteste.

Nachtrag.

Als ich diefs neue Instrument kennen lehrte, bemerkte ich unter andern, dafs man sich desselben mit Nutzen bei Untersuchungen über die strahlende Wärmeund die Wärmkraft der verschiedenen Lichtstrahlen des Sonnenspectrums bedienen könne, und dafs die gewöhnliche Büchse für viele Versuche ausreichen werde, dafs man aber für andere Zwecke auch andere von verschiedener Gestalt verfertigen müsse.

Die Säule meines Instruments enthielt gewöhnlich sechs Ketten von Wismuth und Antimon, deren Löthungen abwechselnd entblöfst und mit einem harzigen Kitt bekleidet waren. Da es nun bei gewissen Versuchen geschehen kann, dafs man mehr oder weniger heifse Körper, nach einander oder zugleich, auf die oberen und unteren Löthstellen bringen mufs, so habe ich eingesehen, dafs es gut sey, eine Säule zu haben, bei der man diese Operationen mit Leichtigkeit vornehmen kann.

Wenn eine dieser Büchsen in die Mitte eines Zimmers gestellt, und die Vorderseite der Säule successiv

gegen die vier Wände gedreht wird, so erhält man unzweideutige Anzeigen von Temperaturunterschieden, wie sie die örtliche Lage dieser Wände mit sich bringen muſs. Bekanntlich ist Spiegelglanz ein Hinderniſs für die Absorption der Wärme; die Löthstellen der thermo-elektrischen Säule müssen daher den Einfluſs der Wärmestrahlen weit stärker empfinden, wenn man sie mit einer absorbirenden Substanz, wie Kienruſs, bekleidet. Dieſs geschieht auch wirklich; denn, wenn man die Löthstellen auf diese Weise vorrichtet, erhält der Apparat einen neuen Grad von Empfindlichkeit, und zeigt, in dem angeführten Versuch, die Temperaturunterschiede der Wände viel besser an.

Neuere Versuche haben indeſs gezeigt, daſs man die Empfindlichkeit des Thermo-Multiplicators für strahlende Wärme bis zu einem ganz überraschenden, ich möchte sagen, unglaublichen Grade erhöhen kann.

Hr. Melloni, Professor der Physik an der Universität zu Rom, der sich einen meiner Thermo-Multiplicatore mit der gewöhnlichen Büchse von sechs Elementen verschaffte, hat denselben einigen Proben unterworfen, und sich bald überzeugt, daſs dieses Instrument, obgleich es allen ähnlichen in der Entdeckung kleiner Temperaturunterschiede zwischen Körpern, die es berührt, überlegen ist, dennoch für die Wärmestrahlung nicht so empfindlich ist. In der Absicht, es in letzterer Hinsicht wirksamer zu machen, verfertigte er eine neue Säule von 16 dünnen Elementen, die ganz bedeckt und geschwärzt waren, und gegen die oberen Löthstellen hin durch eine Art von durchlöchertem und mit Kitt überzogenem Holzdeckel gehalten wurden. Die Büchse ist von Metall mit doppeltem Boden. Ein konischer Reflector von Metall befindet sich unten. Es wird von einem Fuſs getragen, und kann nach jeder beliebigen Richtung gedreht werden.

Diese Construction, in welcher man den geschickten Physiker erkennt, erfüllt ihren Zweck vollkommen. Be-

deckt man den Reflector, der anfangs gegen die Decke eines Saals gerichtet war, so sieht man die Nadel des Galvanometers augenblicklich abweichen. Die Abweichung verändert sich mit der mehr oder weniger schiefen Richtung der Achse des Spiegels, und kommt beständig auf denselben Punkt zurück, sobald die Axe wieder in dieselbe Richtung gebracht wird. Diefs beweist aufs allerdeutlichste, dafs die Wirkung in der That von der Strahlung der fernen Wände, und nicht von der Berührung der umgebenden Luft herrührt. Schliefst man alle Fenster des Saals bis auf eins, und dreht nun den Apparat bald gegen das offne Fenster, bald gegen die gegenüberliegende Mauer, so beschreibt die Magnetnadel Bögen von 30° bis 60°, wie grofs auch der Saal seyn mag.

Ein grofser Vortheil der metallischen Hülle besteht darin, dafs es dem Beobachter gestattet ist, sich dem Instrumente zu nähern, ohne befürchten zu dürfen, dafs seine eigene Wärme auf die Resultate der Versuche einwirke; denn wenn man darauf achtet, sich hinter den Boden des Instruments zu stellen, wenn die Axe des Spiegels horizontal liegt, so treffen die von der Person ausgehenden Wärmestrahlen die Wände der Büchse, und werden daselbst reflectirt, ohne die Temperatur der inwendig befindlichen Elemente zu stören; dann kann man die Gegenstände, mit denen man experimentiren will, an lange Holzstäbe befestigen und sie der Vorderseite des Spiegels gegenüberstellen. Ein benetztes Stück Leinwand, welches durch die Verdampfung nur um einen Grad unter die Temperatur der Umgebung erkaltet ist, auf diese Weise in 5 bis 6 Fufs Entfernung vor dem Spiegel aufgehängt, übt auf die Nadel des Instruments einen sehr merkbaren Einflufs aus.

Ich habe diese Vervollkommnungen zur Erbauung einer zweiten Säule benutzt, welche ich künftig mit meinem ersten Thermo-Multiplicator vereinigen werde. Diese Säule besteht aus vierzig Elementen, und ist nach beiden

Seiten hin vollkommen symmetrisch, folglich mit zwei Reflectoren versehen, welche man nach Belieben öffnen und verschliefsen kann. Ich halte viel auf diese Symmetrie, sowohl weil man nun ohne Unterschied beide Seiten der Säulen gebrauchen, als auch weil man Vergleiche zwischen den gleichzeitigen Temperaturen verschiedener Gegenstände anstellen kann. Um eine Idee von der erstaunlichen Empfindlichkeit dieses letzteren Apparats zu geben, brauche ich nur zu sagen, dafs er die Wärme des menschlichen Körpers in einer Entfernung von 18 bis 20 Fufs angiebt.

Die grofse Empfindlichkeit dieser neuen Thermoskope hat uns, Hrn. Melloni und mich, veranlafst, eine Reihe von Versuchen zu unternehmen, die wir bald bekannt machen werden. Alsdann werden wir die Construction und die Gebrauchsweise ausführlich beschreiben.

IV. *Ueber die Wirkung der Elektricität auf die bei Erwärmung phosphorescirenden Mineralien; von Th J. Pearsall, Assistenten im Laboratorium der Königl. Institution.*

(*Journal of the Royal Instit. No.* 1. *p.* 77.)

Bei einigen Versuchen über die Wirkung eines elektrischen Schlages auf die, Chlorophan genannte, Varietät des Flufsspaths, welche sich durch ihre Phosphorescenz bei Erhitzung besonders auszeichnet, bemerkte ich gewisse Erscheinungen, die in dem gegenwärtigen Aufsatz auseinandergesetzt sind.

Als ein elektrischer Schlag über Bruchstücke oder gröbliches Pulver eines sehr schönen Chlorophan geleitet wurde, entstand ein prächtig grünes Licht. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs, zeigte sich die Phos-

phorescenz bei jedem Schlage, ja sie ward merklich durch diese Operation verstärkt.

Diese auffallende Erscheinung veranlafste mich zu der Annahme, dafs auch solche Mineralien, die ihr Phosphorescenzvermögen durch Glühen verloren haben, dasselbe wohl durch Wirkung der Elektricität wieder bekommen möchten, und dem zufolge stellte ich die nachstehenden Versuche an, welche zeigen werden, in wie weit meine Voraussetzung bestätigt wurde.

Ein Chlorophan, welcher im natürlichen Zustande sehr stark phosphorescirte, wurde zuerst der Wirkung der Hitze ausgesetzt. Das ausgestrahlte Licht war farbig, erst bläulich-grün und sehr hell, dann nelkenroth, gemischt mit blafsem Weifs, als das Mineral rothglühend wurde, wo es alles eigenthümliche Licht verlor.

Auf eine Portion desselben Minerals, welches seiner Leuchtkraft durch Glühen beraubt worden war, wurde ein einziger elektrischer Schlag geleitet, aus einer kleinen Leidner Flasche von etwa einem Quadratfufs belegter Fläche. Das Mineral wurde beim Uebergang der Elektricität leuchtend, und zwar mit *grünem* Lichte.

Als die so elektrisirte Portion erhitzt wurde, phosphorescirte sie mit *grünem* Lichte, fast eben so stark, wie eine Portion des Minerals im natürlichen Zustande, mit dem sie verglichen wurde. Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt, und gab immer dieselben Resultate.

Nun wurde ein Chlorophan von geringerer Güte erhitzt. Er gab ein starkes Licht von *schwacher Purpurfarbe;* allein er decrepitirte beim Glühen so heftig, dafs kein Stück zum Elektrisiren für sich von hinlänglicher Gröfse erhalten werden konnte.

Die Splitter wurden daher in eine Glasröhre gebracht und durch diese drei elektrische Schläge geleitet; nach jedem Schlage entstand ein *purpurfarbenes* Licht. Sie wurden nun auf Platin erhitzt, wobei sie mit *verschiedenen* Farben phosphorescirten; einige erschienen *grün*, an-

dere *gelb*, und zuletzt nahm der Ganze ein *dunkel purpurfarbenes* Licht an. Diese Farben waren deutlich von denen des natürlichen Minerals verschieden, von dem eine gleichzeitig erhitzte Portion nur eine schwache Purpurfarbe zeigte.

Ein Theil desselben Exemplars, das geglüht, aber nicht elektrisirt worden war, gab bei der Erhitzung kein Licht *).

Chlorophan, dessen Phosphorescenz durch eine starke Hitze zerstört worden war, wurde zwei Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzt, jedoch ohne Erfolg, während ein einziger elektrischer Schlag seine Phosphorescenz wieder herstellte.

Es wurden wiederholte Schläge auf dieselbe Substanz geleitet, und es zeigte sich dabei, dafs die Zahl und die Stärke derselben die Phosphorescenz erhöhten; das bei Erhitzung ausgestrahlte grüne Licht wurde nach drei, sechs oder zwölf Schlägen dunkler und anhaltender als nach einem einzigen Schlage.

Chlorophan, welcher stark erhitzt und darauf acht Monate lang dem gewöhnlichen Tageslicht ausgesetzt worden war, hatte nicht die geringste Phosphorescenz erlangt. Beim Uebergang der Elektricität gab er indefs ein grünliches Licht, welches mit der Stärke der Entladung zunahm; nur war er wieder leuchtend bei Erhitzung **).

*) Das angewandte Verfahren bestand darin, dafs ich die Stücke des Minerals in einer Platinkapsel, bedeckt mit einem Uhrglase, erhitzte. Die Phosphorescenz ward dann durch die Flamme einer Weingeistlampe rasch entwickelt. Auch liefsen sich ein und dieselben Stücke leicht einer wiederholten Untersuchung unterwerfen. Durch die Anwendung von Platin, anstatt des Eisens, das gewöhnlich empfohlen wird, war ich gegen den Zutritt von Stoffen geschützt, die den Versuch vielleicht getrübt hätten. Das Glühen geschah in einem Tiegel bei Rothglühhitze.

**) Dr. Brewster setzte Exemplare den im Brennpunkt einer Linse concentrirten Sonnenstrahlen aus, ohne die geringste Anzeige einer Wiederkehr der Phosphorescenz. Brewster *on the*

Ein Krystall von purpurfarbenem Flufsspath, welcher zu gleicher Zeit geglüht und auf ähnliche Weise dem gewöhnlichen Lichte ausgesetzt worden war, phosphorescirte nicht bei Erhitzung, bevor er nicht elektrisirt worden war, wo er dann schwach mit dunkler Purpurfarbe leuchtete.

Es wurde darauf Apatit auf ähnliche Weise durch Glühen seiner Leuchtkraft beraubt. Nach dem Elektrisiren und abermaligen Erhitzen bekam er dieselbe wieder, und strahlte ein citronfarbenes Licht aus, welches die Figur des Bruchstücks deutlich sichtbar machte.

Beim Apatit, wie beim Chlorophan, stand das wieder erzeugte Licht im Verhältnifs zu den darauf geleiteten elektrischen Schlägen. In Stücken gelingt es beim Apatit besser als in Pulver.

Diese Versuche zeigen, dafs die phosphorescirende Eigenschaft den Mineralien, welche sie durch Erhitzung verloren haben, durch Elektricität wieder gegeben werden kann.

Ich wurde dadurch veranlafst zu untersuchen, in wie weit andern Mineralien, die bei Erhitzung phosphoresciren, diese Eigenschaft genommen und wieder gegeben werden könne, so wie auch, ob Mineralien, welche im natürlichen Zustande keine Phosphorescenz besitzen, dieselbe durch Wirkung der Elektricität erhalten würden. Demgemäfs wurden die folgenden Versuche gemacht.

Es wurde ein farbloser Flufsspath genommen, welcher bei Erhitzung nicht die geringste Anzeige von Licht gab. Nachdem aber sechs Schläge aus einer Leidner Flasche auf ihn geleitet worden, war er im Stande ein schönes feuerfarbenes oder orangerothes Licht zu entwickeln. Hier war also die Phosphorescenz einer Substanz eingeprägt, welche sie zuvor nicht besafs.

Die mit andern Mineralien erhaltenen Resultate finden sich in der folgenden Tafel.

Phosphorescence of Minerals. Edinb. Philos. Journal. T. I. pag. 387.

Mineral	Farbe.	Wirkung der Hitze.	Geglüht.	Elektrisirt.	Wirkung bei abermaliger Erhitzung.
Flufsspath					
No. 1.	Weifse krystallisirte Masse.	Kein Licht.	Decrepirte stark.	Kleine Bruchstücke im Rohr.	Schwaches Licht.
- 2.	do ein anderes Exemplar.	do.	do.	do.	Momentanes, aber deutliches Licht.
- 3.	do. do. do.	do.	do.	do.	Schwaches Licht.
- 4.	Weifse Krystalle.	Schwaches violettes Licht.	do.	Bruchstück.	Schwaches, violettes Licht, zuletzt dunkel purpurfarben.
- 5.	Grüne Krystalle.	Licht, schwach purpurfarben.	do.	do.	Gelblich-grün, zuletzt intensiv purpur, hell und schön.
- 6.	do. ein anderes Exemplar.	Violettes Licht.	do.	6 Schläge durch ein Rohr.	Grün, violett u. tief purpur. Veränderungen deutlich.
- 7.	Bernsteinfarbene Krystalle.	Starkes Licht, violett u. nelkenroth	do.	do. do.	Orangenfarbenes Licht, hell und von kurzer Dauer.
- 8.	Purpurfarb. krystallin. Masse; die hellsten Portionen ausgewählt.	do. do.	do.	do. do.	Licht gelb oder feuerfarben.
- 9.	Die dunkelsten Theile derselben Masse.	do. do. stärker.	do.	do. do.	Licht grünlich-gelb.
- 10.	Ein anderes Exemplar; ganz dunkel purpurfarben.	do. do.	do.	do. do.	Licht hellgelb, sehr schön.
Kalkspath.					
No. 11.	Krystalle.	Kein Licht.	Rothgeglüht.	— { Ganz — 6 Schläge	Kein Licht
				{ Stücke in Röhren.	Schwaches röthliches Licht.
- 12.	do.	do.	do.	Kl. Masse — 6 Schläg.	do.
- 13.	Sogenannte Hundszähne.	Gelbes sehr lang anhaltendes Licht.	do.	Krystall — 6 do.	Licht orangen; erst bei hoher Temperatur.

Bei diesem, wie bei den vorhergehenden Versuchen, wurden Stücke desselben Minerals, die geglüht, aber nicht elektrisirt worden waren, gleichzeitig erhitzt; allein niemals fand bei dem unelektrisirten Mineral eine Lichtentwicklung statt.

Aus dieser Tafel ersieht man, dafs No. 1., 2. und 3. im natürlichen Zustande keine Phosphorescenz besafsen, dieselbe aber durch Elektricität *empfingen.*

No. 4. zeigte eine Phosphorescenz von schwacher Farbe, welche bei Erhitzung *weifser* wurde; allein das ihm *mitgetheilte* Licht war zuletzt *purpurfarben.*

Bei den Mineralien No. 5. bis No. 10. wurde die Phosphorescenz *wieder hergestellt;* allein die, welche sie bekamen, war in der Farbe verschieden von der, welche sie zuvor besafsen.

No. 11. und 12. *erhielten* Licht; bei No. 13. wurde das Licht *wieder hergestellt.*

Ich schreite nun zu einigen Bemerkungen über die *Farbe,* welche dem Flufsspath durch Elektricität gegeben wird. In einigen Versuchen mit weifsem, etwas gelblichem Flufsspath bemerkte ich, nachdem das Pulver elektrisirt worden oder 6 bis 7 Schläge auf ein Stück geleitet waren, einen Unterschied zwischen dem elektrisirten und natürlichen Mineral, in dem das erstere eine *bläuliche,* das letztere aber eine *weifse* Farbe besafs. Die Phosphorescenz war auch stärker, wo die so mitgetheilte Farbe am deutlichsten war.

Da einige Portionen des dunkel purpurfarbenen Flufsspaths, welche durch Erhitzung farblos wurden, am entschiedensten Farbe durch die Elektricität bekommen hatten, so wurden einige weifse Stücke ausgelesen und zerbrochen. Auf und durch eine Portion derselben wurden 12 Schläge geleitet, wodurch ein *hellblaues Licht* entstand, welches an den Kanten und Ecken der Stücke, besonders nach aufsen hin, sehr deutlich war. Beide Portionen wurden darauf erhitzt. Die, welche elektrisirt wor-

den war, gab ein *blaſsblaues Licht* von kurzer Dauer, und beim Erkalten verschwindend; die andere Portion entwickelte kein Licht.

Dieselbe Thatsache zeigte sich auch, als die elektrische Entladung bloſs auf das eine Ende einer farblosen Portion geleitet wurde; nach wenigen Schlägen ward hier eine wahrnehmbare Farbe erzeugt.

Einige Splitter und Bruchstücke wurden, in einem kleinen Haufen, in eine an beiden Enden offne Glasröhre gebracht, und zwar zwischen die Drähte des Entladers, welche etwa einen Zoll aus einander standen. Nach mehreren Schlägen hatten die weiſsen Splitter eine *blaue* Farbe erhalten, und, als sie darauf erhitzt wurden, strahlten sie ein starkes Licht von *blaſsgelber Farbe* aus.

Groſse Stücke nahmen beim Elektrisiren eine *blaue* Farbe an, und gaben auch bei Erhitzung ein *blaues* Licht; wenn sie aber in kleine Stücke zerdrückt wurden, entwickelten sie, nach Elektrisirung in einer Röhre und nachheriger Erhitzung, ein *blaſsgelbes* Licht, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

In einigen Fällen gaben jedoch die kleinen Stücke anfangs ein *blaues*, und dann ein *strohfarbenes* Licht: allein bei jeder Wiederholung *war die Farbe und Stärke des Lichts nach der Gröſse des Stücks* verschieden, wie in den obigen Beispielen.

Die durch Elektricität hervorgerufene blaue Farbe schien sich an der Oberfläche oder nahe an derselben aufzuhalten; denn wenn so gefärbte Stücke zerbrochen wurden, waren sie inwendig farblos, aber an den Rändern gefärbt.

Die farblosen Theile phosphorescirten nicht, während es die farbigen und äuſsern Theile thaten. Es ist demnach wahrscheinlich, daſs die Phosphorescenz auf die Oberfläche übertragen wird, und dieſs mag die Ursache seyn, daſs Stücke von verschiedener Gröſse ein Licht von verschiedener Farbe ausstrahlen.

Um jeden Irrthum zu vermeiden, der bei den elektrischen Schlägen aus einer Ueberführung von dem Metall der Drähte oder deren Oxydation hätte entstehen können, wurden die Versuche mit der Abänderung wiederholt, dafs die Entladungen durch Platinspitzen geschahen; allein es kam dieselbe blaue Farbe, wie vorhin, zum Vorschein.

Es wurden darauf andere Substanzen untersucht, welche jedoch keine mit den vorhergehenden Versuchen zusammengehörige Erscheinung zeigten, ausgenommen, dafs der Diamant, nachdem zwölf Schläge durch ihn geleitet worden waren, bei Erhitzung ein blafsblaues Licht ausstrahlte; vor seiner Elektrisirung war er rothglühend gemacht, jedoch ohne Erfolg.

Zwei andere Diamanten wurden bei Erhitzung nichtleuchtend; als aber zwölf bis zwanzig Schläge durch sie geleitet worden waren, gaben sie ein blafsblaues Licht bei Erhitzung.

Die Diamanten sind wahrscheinlich in dieser Hinsicht verschieden; denn ein geschnittener Diamant gab kein Licht, noch konnte ihm solches durch Elektricität ertheilt werden, während ein anderer Diamant bei Erhitzung schwach phosphorescirte, ein schwach blafsblaues Licht zeigte, und nach Elektrisirung und abermaliger Erhitzung ein stärkeres blaues Licht gab, als irgend ein anderer Diamant.

Ein Amethyst, Sapphire, Rubine, Granaten und viele andere gewöhnliche Mineralien gaben keine Anzeigen, weder von natürlicher noch von eingepflanzter Phosphorescenz.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs meines Wissens dieser Klasse von Körpern auch durch keine andere Mittel jemals Phosphorescenz gegeben oder wieder ertheilt worden sey.

Die Untersuchung anderer Flufsspathvarietäten, über die Dauer der Wirkungen und sonstige zu den vorherge-

henden Thatsachen gehörigen Umstände sollen Gegenstand einer künftigen Mittheilung ausmachen.

V. *Ueber gewisse Erscheinungen bei Einwirkung des Quecksilbers auf verschiedene Metalle; von J. F. Daniell.*

(*Journ. of the Roy. Instit. No.* 1. *p.* 1.)

Die Resultate der folgenden Versuche über die Wirkung des Quecksilbers auf verschiedene Metalle wird man vermuthlich nicht uninteressant finden, nicht nur wegen Neuheit der Thatsachen, welche meines Wissens bisher noch nicht beobachtet worden sind, sondern auch wegen ihrer wahrscheinlichen Beziehung zu den Gesetzen der Molecular-Attraction.

Versuch 1. Ein Stück einer biegsamen Röhre, bestehend aus einer Legirung von Zinn und Blei, wurde zum Theil in Quecksilber getaucht, das in einem Weinglase enthalten war. Als es nach einigen Tagen untersucht wurde, fand sich, dafs es in der Linie, worin es das Quecksilber berührte, mit glänzenden metallischen Krystallen besetzt war. Nach dieser Untersuchung wurde es wieder hineingestellt, und sechs Wochen lang ruhig stehen gelassen. Als es nach Verlaufe dieser Zeit sorgfältig aus dem Quecksilber gezogen wurde, fand sich, dafs eine beträchtliche Gruppe gut begränzter Krystalle lose an seinem unteren Theile safs, und dafs ähnliche Krystalle auf der Oberfläche des Quecksilbers schwammen. Sie hatten die Gestalt von hexaëdrischen Tafeln, verschiedenartig modificirt; einige hielten mehr als einen Zehntelzoll im Durchmesser, und ihr Glanz war silberweifs. Sie wurden in einen kleinen, an der Spitze durchlöcherten Papiertrichter gebracht, wo das Quecksilber ab-

lief, und sie fast trocken zurückblieben. Die Röhre war an ihrem unteren Ende bis auf eine dünne Kante weggelöst, und die Wirkung des Quecksilbers hatte sichtlich nach oben hin abgenommen; ihr oberer Theil, an dem die Krystalle safsen, hatte nur wenig gelitten, so dafs sie in ihrer ganzen Länge allmälig nach unten hin dünner wurde. Die Legirung war, selbst über dem eingetauchten Theil, mit Quecksilber gesättigt und sehr zerbrechlich geworden.

Es scheint demnach, als habe das Quecksilber bei seiner Wirkung auf die Legirung zuerst die Poren derselben gefüllt und deren Substanz aufgelockert, dadurch eine bröckliche unkrystallinische Verbindung bildend, die es späterhin aufgelöst haben mufs. Da das so entstandene Amalgam ein geringeres specifisches Gewicht als das Quecksilber besafs, so blieb es auf der Oberfläche dieses schwimmen, wo die Theilchen, wegen des Uebergewichts ihrer Cohäsionskraft über die Adhäsion, durch welche sie im Quecksilber gelöst gehalten wurden, zu krystallisiren begannen. Ich habe vor mehreren Jahren bemerkt *), dafs ein lösliches Salz, welches man sorgfältig in Wasser aufhängt, oben stärker als unten angegriffen wird, und dadurch mehr oder weniger die Form eines mit der Spitze nach oben gerichteten Kegels annimmt. Die Theilchen des Wassers, welche unmittelbar mit dem Salze in Berührung stehen, verbinden sich mit ihm, und da sie hiedurch schwerer als die übrigen werden, sinken sie nieder, worin ihnen dann andere folgen. Dadurch setzt sich eine Schicht gesättigter Lösung ab, die an Dicke zunimmt wie der Prozefs vorschreitet, und die den Theil der Masse, welchen sie umgiebt, vor der weiteren Einwirkung schützt. Im gegenwärtigen Fall ist der Prozefs gerade der umgekehrte. Das Lösemittel wird durch die Vereinigung mit dem Gelösten specifisch leichter, und die gesättigte Lösung bildet sich zuerst auf der Oberfläche; da die Wirkung

*) *Quarterly Journ. of Science etc. first Series. Vol. 1. p. 24.*

sich erst später nach dem Boden hin fortpflanzt, so entsteht ein mit der Spitze nach unten gerichteter Kegel.

Versuch 2. Ein Stück reinen Zinns, in der gewöhnlichen Form von dicht zusammengehäuften unvollkommnen Prismen, wie es im Handel vorkommt, wurde zum Theil in Quecksilber getaucht, und einen Monat lang ruhig stehen gelassen. Bei Untersuchung fand sich ein grofser Haufe von ähnlichen Krystallen, wie vorhin, an seinem oberen Theile hängend, und andere auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmend. Sie waren indefs nicht ganz so grofs wie die vorhergehenden, zeigten aber sehr deutlich die Form von sechsseitigen Tafeln. Die ganze Masse war durch und durch mit Quecksilber gesättigt, doch hatte der eingetauchte Theil unten eine stärkere Einwirkung als oben erlitten. Am untern Ende hatte es das Ansehen, als wären die Prismen, durch entstandene Risse im Metall, mehr von einander entfernt als im natürlichen Zustande, so dafs sie an ihren untern Enden Aehnlichkeit mit unvollkommnen Pyramiden bekamen. Mehrere tiefe Spalten waren auch an den hervorragenden Kanten der Masse entstanden.

Versuch 3. Eine kleine Stange Blei wurde auf ungefähr die Hälfte ihrer Länge in Quecksilber getaucht, das in einem Reactionsglase enthalten war. Nachdem sie zehn Tage ruhig gestanden hatte, wurde sie sorgfältig herausgezogen und untersucht. Ein Bündel sehr zarter, silberweifser, federförmiger Krystalle hing, in der Niveaulinie der Flüssigkeit, locker an derselben. Ihre Form konnte nicht genau bestimmt werden, allein sie ähnelten den Eistheilchen auf einer gefrornen Fensterscheibe, und ihre kleinen Prismen schienen unter Winkeln von sechzig Graden an einander gefügt. Die Stange war am untersten Ende am meisten angegriffen, übrigens ganz und gar mit Quecksilber imprägnirt, hatte aber doch ihre Dehnbarkeit nicht völlig verloren. Das Blei konnte nämlich nach dieser Operation noch durch einen schwachen

Schlag mit dem Hammer ausgeplättet werden, während das Zinn hiebei zerbröckelte.

Versuch 4. Eine Stange Zink wurde eben so lange auf gleiche Weise behandelt. Nach der Untersuchung fand sie sich längs dem ganzen eingetauchten Theil mit sehr freiliegenden Krystallen in Gestalt sechsseitiger Tafeln bedeckt, die von unten nach oben an Menge und Gröfse zunahmen. Die Stange verlief sich nach unten hin in eine Spitze, und war ungleichförmiger als die vorher genannten Metalle angegriffen, denn ihre Fläche war rauh und zeigte eingefressene Löcher. Einige Krystalle safsen sehr fest an der Oberfläche und andere sahen aus, wie wenn sie zum Theil in die Stange hineingesetzt, oder aus deren Masse herausgeschnitten worden wären. Sie waren dunkler und glänzender als die Krystalle aus Blei und Zinn.

Versuch 5. Eine Stange feinen Silbers wurde, wie in den vorhergehenden Versuchen, zum Theil in Quecksilber gesteckt. Nach Verlauf von 24 Stunden hatten sich noch keine Krystalle gebildet. Das Quecksilber war in die Stange eingedrungen, doch zeigte ein Versuch, dafs sie ihre Dehnbarkeit noch nicht verloren hatte. Sie wurde wieder hineingesteckt und nach sechs Wochen wieder untersucht, wo sie aber anscheinend sich nicht verändert hatte. Nun wurde das Reactionsglas mit seinem Inhalt bis zum Sieden des Quecksilbers erhitzt, und darauf zum allmäligen Erkalten bei Seite gestellt. Als hierauf die Stange nach 24 Stunden untersucht wurde, fand sich ein Bündel sehr zarter nadelförmiger Krystalle zusammengehäuft rings um den Theil, welcher gerade mit der Flüssigkeit in Niveau gelegen hatte.

Hier drang also das Quecksilber vermöge seiner Affinität zum Silber in dessen Poren ein und sättigte dasselbe, allein seine Anziehung zu der entstandenen Verbindung war nicht stark genug, um, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, die Aggregationskraft dieser Verbindung

zu überwinden und dieselbe aufzulösen. Unter Beihülfe der Wärme kam indefs die Auflösung zu Stande, und da die Verbindung, wie in den früheren Beispielen, specifisch leichter als das reine Quecksilber war, so schwamm sie oben und krystallisirte dort.

Versuch 6. Eine kleine Goldstange, etwa anderthalb Zoll lang, wurde in Quecksilber getaucht, in welchem sie, wegen ihres gröfseren specifischen Gewichts, untersank. Sie wurde sehr schnell vom Quecksilber durchdrungen und verlor ihre gelbe Farbe vollständig. Sie hatte indefs noch nach einem Monat ihre Dehnbarkeit behalten, denn ein Stück von ihr konnte unter dem Hammer zu einem sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen werden. Ihre Oberfläche war mit sehr kleinen Krystallen besetzt, die wegen ihrer geringen Dimensionen nicht bestimmt werden konnten. Als darauf das Quecksilber bis zum Sieden erhitzt wurde, löste sich das Gold vollständig und bildete ein teigiges Amalgam.

Es leidet keinen Zweifel, dafs das Quecksilber in allen diesen Beispielen starre Verbindungen von fester Zusammensetzung mit den Metallen bildete, welche durch den Ueberschufs desselben in Lösung gehalten wurden, unter günstigen Umständen aber sich abschieden und in der ihnen eigenthümlichen Form krystallisirten. Ob zu gleicher Zeit auch eine flüssige Verbindung entstanden sey, habe ich nicht untersucht; doch mufs ich bemerken, dafs, nach einer Beobachtung der Spiegelmacher, das Quecksilber, welches aus dem zur Belegung des Glases angewandten Zinnamalgam ausgeprefst wird, reiner ist als das, welches sie ursprünglich angewandt hatten.

Versuch 7. Eine vierkantige Zinnstange, etwa fünf Zoll lang und einen Viertelzoll in den Seiten haltend, wurde horizontal in ein Pappkästchen gelegt, und eben mit Quecksilber bedeckt. Um die Wirkung möglichst gleichförmig zu machen, wurde sie oft umgewandt und dann untersucht. Nach Verlauf von vierundzwanzig Stun-

den begannen kleine Risse längs allen Seiten- und Endkanten zu erscheinen. Bei Fortsetzung des Prozesses erweiterten sich die Risse immer mehr, bis sie sich am dritten Tage in dem Grade öffneten, daſs man sehen konnte, wie die Stange in vier gleiche dreiseitige Prismen mit einem rechten und zwei gleichen Winkeln zerfällt war. Sie lieſsen sich mit der Spitze eines Federmessers leicht von einander trennen, auch konnten zugleich zwei ähnliche Pyramiden, mit Winkeln von 45° an ihren Basen, abgesondert werden. Diese Gruppe ist auf Taf. I. (die dem vorigen Hefte beigegeben wurde) Fig. 5. genau in ihrer relativen Lage, nur ein wenig aus einander geschoben, dargestellt; *a, a, a, a* sind die kleinen dreiseitigen Prismen, die, wenn man sie zusammenschiebt, die ursprüngliche Stange bilden, und *b* stellt eine der Endpyramiden dar. Alle Winkel sind scharf und vollkommen, und die Flächen so nett, wie wenn sie mit einem Werkzeuge geschnitten wären; wenn man sie in Berührung mit einander brachte, hingen sie mit einiger Kraft zusammen, vermöge der cohäsiven Attraction von etwas Quecksilber, welches an ihnen saſs. Bei unmittelbarer Wiederholung dieses Versuchs bekam ich dasselbe sehr merkwürdige Resultat.

Ich war anfänglich zu glauben geneigt, diese sonderbare Erscheinung hänge von dem ursprünglichen Gefüge der Stange ab, und zwar der folgenden Thatsachen wegen, welche Jedem, der in Metall arbeitet, bekannt sind, und welche ich selbst durch Versuche bestätigt gefunden habe.

Kein Metall kann auf einem Amboſs *rund* gehämmert werden, weder heiſs noch warm. Die Grobschmiede wissen sehr wohl, daſs sie keine runde Eisenstange schmieden können. Ich selbst habe gesehen, wie eine Stange des besten Eisens, welche, unter zweckmäſsiger Erhitzung, unendlich ausgestreckt werden konnte, wenn man sie flach oder quadratisch hämmerte, in Fasern zersplitterte und

völlig auseinander ging, als man wenige Schläge gleichmäfsig in der Runde auf sie that. Um irgend einem Theile einer quadratischen Eisenstange eine runde Form zu geben, mufs man sie im erhitzten Zustande durch eine Form von erforderlicher Gröfse zwäugen. Auch ist es bekannt, dafs man sie durch den überall gleichen Druck, welcher beim Prozefs des Drahtziehens ausgeübt wird, in cylindrischer Form in fast jedem Grade ausdehnen kann. Wenn man bei quadratischen Stangen von Gold, Silber oder Kupfer, die doch unter allen Metallen am dehnbarsten sind, auf die Kanten hämmert und die Schläge ringsum wiederholt, um ihnen eine cylindrische Form zu geben, so werden sie bald, was man in technischer Sprache unganz nennt, und sie zerfallen in Fasern; während dieselben Stangen, wenn man die Schläge auf ihre ursprünglichen Flächen richtet, in jedem Grade ausgedehnt, oder wenn man die Schläge nur auf eine einzige Fläche richtet, in Blätter von fast unwahrnehmbarer Dicke ausgetrieben werden können. Die weniger dehnbaren Metalle, Blei, Messing und Zinn, obgleich sie beim Viereckighämmern bedeutend streckbar sind, gehen beim Rundhämmern noch schneller aus einander, und zerreifsen zuletzt längs den Kanten auf eine sehr ähnliche Weise wie, nach der obigen Beschreibung, die Zinnstangen bei Einwirkung des Quecksilbers.

Es ist auch bemerkenswerth, dafs Metallstangen beim Viereckighämmern meistens lieber eine rhomboïdale als eine vollkommen rectanguläre Form annehmen, und dafs die Risse ohne Unterschied auf jeder Kante entstehen. Setzt man aber das Hämmern fort, so reifsen sie gewöhnlich an zwei Kanten, in Richtung einer ihrer Diagonalen, ehe die Trennung in Richtung der andern vor sich geht. Ich war nicht im Stande mich zu überzeugen, ob diese Tendenz zu der rhomboïdalen Form aus einer Ungleichheit in den Hammerschlägen entspringte, oder ob sie von der Gestalt der letzten Theilchen des Metalls bedingt werde; indefs

habe ich ausgemittelt, dafs sie zum Vorschein kommt, selbst wenn man die gröfste Sorgfalt anwendet, die Fläche des Hammers parallel mit der Fläche des Ambofses zu halten, und, dafs man sie erforderlichen Falls nur dadurch verhindern kann, dafs man von Zeit zu Zeit einen Schlag auf die scharfe Kante thut. Um zu bestimmen, ob möglicherweise ein Zusammenhang da sey zwischen diesen Resultaten einer directen Anlegung mechanischer Kräfte an die Metalle und der Structur einer Zinnstange, wie sie aus oben beschriebener Wirkung des Quecksilbers hervorgeht, stellte ich die folgenden Versuche an.

Versuch 8. Eine Zinnstange von etwa gleichen Dimensionen wie die frühere, welche ursprünglich in cylindrischer Form ausgegossen worden war und durch Hämmern eine rhomboïdale Form erhalten hatte, wurde in der oben beschriebenen Weise mit Quecksilber behandelt. Sie zerfiel, wie die frühere, in vier rectanguläre dreiseitige Prismen, jedoch mit ungleichen Winkeln, die den halben Winkeln des Rhomboïdes entsprachen.

Versuch 9. Die Zinnstangen, welche zu den vorigen Versuchen gedient hatten, waren mit dem Hammer geformt worden, und ich ward daher begierig zu sehen, ob sie hiedurch die Structur angenommen hatten, die das Quecksilber entfaltete. Zu dem Ende wurde eine Stange von fast gleichen Dimensionen, wie die beim Versuch 7. angewandte, in einer Form gegossen, und darauf in gleicher Weise mit Quecksilber behandelt. Es bildeten sich, wie vorhin, die vier dreiseitigen Prismen mit ihren beiden Pyramiden; allein die Risse und die Verbindungsebenen waren nicht so scharf wie in den vorhergehenden Fällen. Diefs schien davon herzurühren, dafs die ursprünglichen Kanten der Stange nicht so scharf als die mit dem Hammer gebildeten waren, sondern nothwendig abgerundeter aus der Form hervorgingen, wodurch sie der Wirkung des Quecksilbers eine Fläche darboten.

Versuch 10. Ein gegossener Zinncylinder, 5 Zoll

lang und einen Viertelzoll im Durchmesser wurde nun statt der vierkantigen Stange zu dem Versuch genommen. Nach Verlauf von drei Tagen, während welcher der Cylinder häufig umgedreht wurde, waren alle Endkanten ringsum aufgesprungen, und auf verschiedenen Stellen seiner Fläche zeigten sich unregelmäſsige Risse. Mittelst eines Federmessers lieſsen sich von den Enden 2 Stücke von fast halbkuglicher Form, doch etwas flächer, absondern, wodurch zwei becherförmige Vertiefungen in der Stange entstanden. Durch Einsteckung des Messers in die Risse auf der Cylinderfläche, lieſs diese sich in Stücke zerbrechen und eine concentrische Schale von Amalgam, welche einen Kern einschloſs, ablösen, wie es in Figur 6. Taf. I. abgebildet ist. Die äuſsere Decke *b*, *b* war ganz bröcklich, allein der innere Stab *a*, *a* hatte noch einen Theil seiner Dehnbarkeit behalten, und konnte einige Male hin und her gebogen werden, ehe er zerbrach.

Versuch 11. Es wurde eine andere Zinnstange gegossen, in der Form eines der Länge nach halbirten Cylinders von gleicher Gröſse mit dem vorhergehenden. Nach der Behandlung mit Quecksilber besaſs er das in Fig. 7. Taf. I. abgebildete Ansehen. Seine beiden Seitenkanten waren, wie in *a*, *a*, scharf von einander gesprungen, und auf seiner runden Fläche zeigten sich einige irreguläre Risse. Ein Theil der Substanz des Amalgams war, wie es in *b* zu sehen ist, abgebrochen, und dadurch ein cylindrischer Stab in der Mitte entblöſst. Das concentrische Gefüge war wie beim vorhergehenden Versuche sichtbar.

Versuch 12. Nachdem ich einen Zinncylinder, ähnlich dem in Versuch 10. angewandten, gegossen hatte, feilte ich ihn der Hälfte nach quadratisch, und übergoſs ihn dann ganz mit Quecksilber, wie vorhin. Das Aufspalten der, sehr scharfen, Seitenkanten war vollkommen, und es hatte sich an dem quadratischen Ende eine sehr schöne Pyramide gebildet. Der cylindrische Theil der

Stange war unregelmäſsig aufgeborsten, und es schien als hätten die Risse an den quadratischen Kanten eine Neigung gehabt, sich in den cylindrischen Theil fortzusetzen. Man sieht diese Resultate in Fig. 8. Taf. I. abgebildet; *a* ist die Endpyramide, *bb* die Spalte auf den Kanten der quadratischen Stange, *cc* der Cylinder.

Versuch 13. Ich goſs eine quadratische Zinnstange von gleichen Dimensionen, wie die in Versuch 9. angewandte. Durch Platthämmern ihrer Kanten wurden ihr, der Hälfte ihrer Länge nach, vier neue unter einander rechtwinkliche Flächen gegeben. Es waren also beide Enden der Stange quadratisch, allein die Kanten der einen Hälfte lagen in Richtung der Ebenen der andern Hälfte, und der kleine dazwischen befindliche Theil war irregulär achtseitig. Die ganze Stange ward in ein seichtes Quecksilberbad eingetaucht. Die Risse auf den Kanten der gehämmerten Hälfte waren vollkommen, und die dreiseitigen Prismen nebst der Endpyramide sehr deutlich. Die Kanten auf der geschmolzenen Portion waren nicht aufgespalten, allein die scharfen Sprünge der gehämmerten Kanten setzten auf den Flächen dieser Portion fort in eingerissenen, unregelmäſsigen Spalten, die besonders nahe beim Verbindungspunkt aufklafften. Dieſs Ende hatte daher eine Neigung, in vier vierseitige Prismen zu zerfallen, mit so beträchtlicher Kraft, daſs diese nahe am Vereinigungspunkt der beiden Theile des Stabes aus einander platzten, und zuletzt das in Fig. 9. Taf. I. abgebildete Ansehen annahmen. Die scharfe und ebene Spalte auf eine der Kanten der gehämmerten Portion ist in *a*, *a* dargestellt, und die rauhe Spalte auf der entsprechenden Fläche der gegossenen Portion in *bb;* diese ist an dem Bruchprunkt *cc* aufgesperrt, wie wenn sie mit groſser Kraft aus einander gerissen wäre.

Vergebens suchte ich analoge Resultate mit Stangen von Blei, Messing, Gold, Silber und Zink hervorzubringen, denn bei keiner derselben konnte ich einen Beweis

von der Wirkung einer mechanischen Kraft auf die Theilchen des Metalles finden, obgleich ihre Verbindung mit dem Quecksilber, allem Anscheine nach, eben so innig wie beim Zinne war. In keiner derselben erschienen Spalten oder Zerreifsungen. Bei den vier ersten blieben die Oberflächen vollkommen glatt und zusammenhängend, und nur bei der letzten waren Vertiefungen eingefressen. Es kann, wie ich glaube, wohl wenig Zweifel leiden, dafs die Kraft, welche die Zinnstangen in der oben beschriebenen Weise zerrifs, aus der mächtigen Contraction der integrirenden Theile des Metalls bei ihrer Verbindung mit dem Quecksilber entstand. Es ist in der That bewiesen, dafs das daraus hervorgehende Amalgam eine weit gröfsere Dichtigkeit besitzt, als es den specifischen Gewichten seiner Bestandtheile nach haben müfste, und dafs demnach eine Zusammenrückung der Molecule stattfindet. Das Gleichgewicht von Kräften, welches in den angeführten Beispielen die besondere Richtung dieser Zusammenrückung bestimmt, bietet einen interessanten Gegenstand zu Untersuchungen dar, welcher gemeinschaftlich mit der Spaltbarkeit und Zerschneidung der Krystalle, nebst der Wirkungsweise des Lichts und der Hitze auf sie, vielleicht am Ende mit zur Erklärung der Gesetze der Molecular-Attraction führen wird.

Ich beschliefse diesen Aufsatz mit den Resultaten einiger Versuche über die Wirkung zwischen Quecksilber und Platin.

Versuch 14. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft findet keine sichtbare Wirkung zwischen Quecksilber und einer Platinstange statt; wenn sie aber auf kurze Zeit bis zum Siedepunkt des ersteren zusammen erhitzt werden, wird die letztere auf der Oberfläche mit Quecksilber überzogen. Die Verbindung ist indefs so schwach, dafs man das Quecksilber abwischen kann, wie Wasser vom Glase. Platin, welches sechs Jahre lang beständig

mit Quecksilber benetzt gehalten wurde, war nicht aufgelockert, noch auf irgend eine Weise in seinen Eigenschaften verändert worden.

Versuch 15. Einige wenige Grane Platinschwamm, aus Platinsalmiak dargestellt, wurden mit Quecksilber und etlichen Tropfen Wasser in einem Reactionsglase stark zusammengeschüttelt; es sammelte sich bald auf der Oberfläche eine Art dicken Schaumes oder halbflüssigen Amalgams, von welchem das noch flüssige Metall leicht abgegossen werden konnte.

Versuch 16. Der vorhergehende Versuch ward wiederholt, jedoch das Wasser mit Essigsäure angesäuert. Das Reactionsglas war fünf Zoll lang, und etwa einen halben Zoll im Durchmesser weit. Das Quecksilber nahm etwa einen Zoll ein, und das saure Wasser etwa einen halben Zoll. Das Platin wurde hinein gethan, und das Ganze dann auf kurze Zeit umgeschüttelt, wodurch sich die Röhre mit einem Amalgam von der Consistenz einer weichen Butter füllte. Als die Röhre umgekehrt wurde, flossen einige Tropfen Quecksilber aus, und das Amalgam, in ein Schälchen geschüttet, behielt seine Consistenz mehrere Wochen lang. Es besafs einen matten Metallglanz, gleich dem von angelaufenem Blei; es hatte viele Aehnlichkeit mit dem Amalgam, welches beim Elektrisiren des Quecksilbers in Berührung in Ammoniak entsteht.

Der Versuch wurde häufig wiederholt, zuweilen mit Ersetzung der Säure durch ein Neutralsalz, allein immer mit ähnlichen Resultaten.

Als das Amalgam auf Filtrirpapier gelegt wurde, zog sich die Feuchtigkeit allmälig in dasselbe ein und verdampfte, und das Quecksilber kehrte in den flüssigen Zustand zurück.

Versuch 17. Der Versuch wurde darin abgeändert, dafs eine um einige Zoll längere Glasröhre mit der schwa-

chen Säure gefüllt, und, nachdem sich das Amalgam durch Schütteln gebildet hatte, in einem Becher mit Quecksilber umgekehrt wurde. Es stiegen sogleich kleine Gasblasen aus dem Amalgam durch die Flüssigkeit in die Höhe und sammelten sich in dem oberen Theil der Röhre. Bei genauer Untersuchung zeigten sich zwischen dem Glase und dem Mercurialbrei kleine Theilchen vom Platinschwamm, umgeben von allmälig angehäuften Gasblasen, welche dem Ganzen das Ansehen einer Honigscheibe gaben. Diese, so wie sie an Gröfse zunahmen, krochen an den Seiten der Röhre langsam in die Höhe, bis sie die Flüssigkeit erreichten, worin sie schnell emporstiegen. Nach Verlauf von 12 Stunden, war fast sämmtliche Flüssigkeit aus der Röhre getrieben; das Gas verpuffte bei Berührung mit einem brennenden Lichte.

Eine Portion der essigsauren Lösung, welche bei den Wiederholungen des Versuchs häufig angewandt worden war, lieferte bei langsamer Verdampfung Krystalle von essigsaurem Quecksilberoxydul.

Versuch 18. Vergebens schüttelte ich Gold- und andere Amalgame mit verdünnter Essigsäure oder Lösungen von Neutralsalzen. Es war keine Wirkung sichtbar, und in keinem Falle wurde Etwas dem schaumigen Amalgam Aehnliches hervorgebracht.

Es scheint also, dafs, wenn fein zertheiltes Platin unter Beiseyn von Wasser mit Quecksilber geschüttelt wird, eine elektrische Action stattfindet, welche, wenn man sie durch Zusatz einer verdünnten Säure oder der Lösung eines Neutralsalzes erhöht, stark genug ist, um Wasser zu zersetzen und Wasserstoffgas zu entwickeln, wobei der Sauerstoff sich mit dem Quecksilber verbindet, und eine Lösung dieses Metalls in der Essigsäure bewirkt, welche durch die blofse Affinität nicht zu Stande gekommen wäre. Diese Action scheint von gleicher Natur mit der zu seyn, welche Hr. Faraday in seiner Abhand-

handlung über die Stahllegirungen beschrieben hat *). Bei diesen Versuchen fand er, dafs Stahl, welcher mit einem Hundertel Platin legirt war, mit unendlich gröfserer Schnelligkeit als reinen Stahl von verdünnter Schwefelsäure angegriffen wurde, und dafs eine Säure, welche reinen Stahl kaum angriff, den legirten mit starkem Aufbrausen löste.

Es scheint ferner, dafs diese elektrische Action den Metalltheilchen eine adhäsive Attraction mittheilt, durch welche die Theilchen der Flüssigkeit und des Gases eingeschlossen und zurückgehalten werden, eine Art von schaumiger Verbindung bildend, die dem Quecksilber seine Liquidität nimmt. Diefs Amalgam sieht dem, welches sich bildet, wenn man Quecksilber in Berührung mit einer Ammoniaklösung dem Einflusse der Volta'schen Säule aussetzt, oder wenn man Kaliumamalgam auf ein Stück feuchten Salmiaks bringt, so ähnlich, dafs es unmöglich ist, davon nicht überrascht zu werden. Ich bin indefs geneigt zu glauben, dafs die Erzeugung des letzteren Amalgams von denselben Ursachen abhängt, wie die des ersteren. Wenn man das Amalgam durch directe Einwirkung des elektrischen Stromes einer Volta'schen Säule hervorbringt, so hört die Bildung desselben auf, im Moment, wo man die Kette öffnet; und wenn man es durch die Wirkung des Kaliumamalgams erzeugt, wird die elektrische Action ohne Zweifel durch den Contact der beiden heterogenen Metalle erregt, und das schaumige Product besteht nicht länger, als Kalium im metallischen Zustande da ist. In der oben beschriebenen Action zwischen Quecksilber und feinzertheiltem Platin ruft die Beständigkeit der Metalle eine viel dauerndere Wirkung hervor, und das weiche Amalgam kann eine sehr lange Zeit ohne Veränderung

*) *Philos. Transactions. pt. II. p.* 262. (Diese Annalen. Bd. 72. S. 237.) — Hieher sind auch die neulich in diesen Annal. Bd. 95. S. 221., besonders S. 231. mitgetheilten Erfahrungen des Hrn. De la Rive zu zählen. *P.*

seines Ansehens aufbewahrt werden. Auf jeden Fall können diese Resultate nicht anders als die schon vorhandenen Zweifel an der *Metallisirung des Ammoniaks* und der vermeintlichen Verbindung von *Quecksilber* und *Ammonium* bedeutend erhöhen.

VI. *Ueber die Bestimmung des Wassergehaltes der Atmosphäre; von C. Brunner.*

Zur Erforschung der Menge des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Wasserdampfes sind bereits viele verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden. Es wäre wohl überflüssig dieselben hier aufzuführen, und die Vorzüge und Mängel der dazu angewandten Instrumente zu beurtheilen. Jeder Physiker weiſs, was er von denselben zu halten hat. Ich begnüge mich ein vor Kurzem von Hrn. Muncke hierüber ausgesprochenes Urtheil herzusetzen, welches folgendermaſsen lautet:

«Wäre also dieses Werk dazu bestimmt, blos von eigentlich brauchbaren Instrumenten Rechenschaft zu geben, so würde am Ende nur ein einziges eigentliches Hygrometer zu beschreiben seyn u. s. w. *).

Es ist klar, daſs Hr. Muncke hierunter die auf den Grundsätzen der Spannkraft der Wasserdämpfe und der Verdunstungskälte beruhenden versteht, also die Instrumente von Daniell, Leslie und August. Daſs nun diese, abgesehen von dem Umstande, daſs ihre Construction und Anwendung Schwierigkeiten genug darbieten, die eigentliche Menge des Wassers nur auf indirecte Art zu erkennen geben, ist hinreichend bekannt.

Ein Versuch, diese Menge durch die Gewichtszunahme einer hygroskopischen Substanz in einem bekann-

*) Gehler's phys. Wörterbuch. V. S. 593.

ten Volumen von Luft direct zu bestimmen, findet sich in den *Annales de Chimie. Vol. LXVIII.* S. 5. von Guyton-Morveau beschrieben. In einer eigenen Vorrichtung brachte dieser Physiker eine kleine genau gewogene Menge von Chlorcalcium in die zu prüfende über Quecksilber in einer Glasglocke befindliche Luft. Nach einer nicht genau bestimmten Zeit wurde das Gefäfs mit Chlorcalcium bei verschlossenem Deckel wieder herausgenommen und seine Gewichtszunahme untersucht.

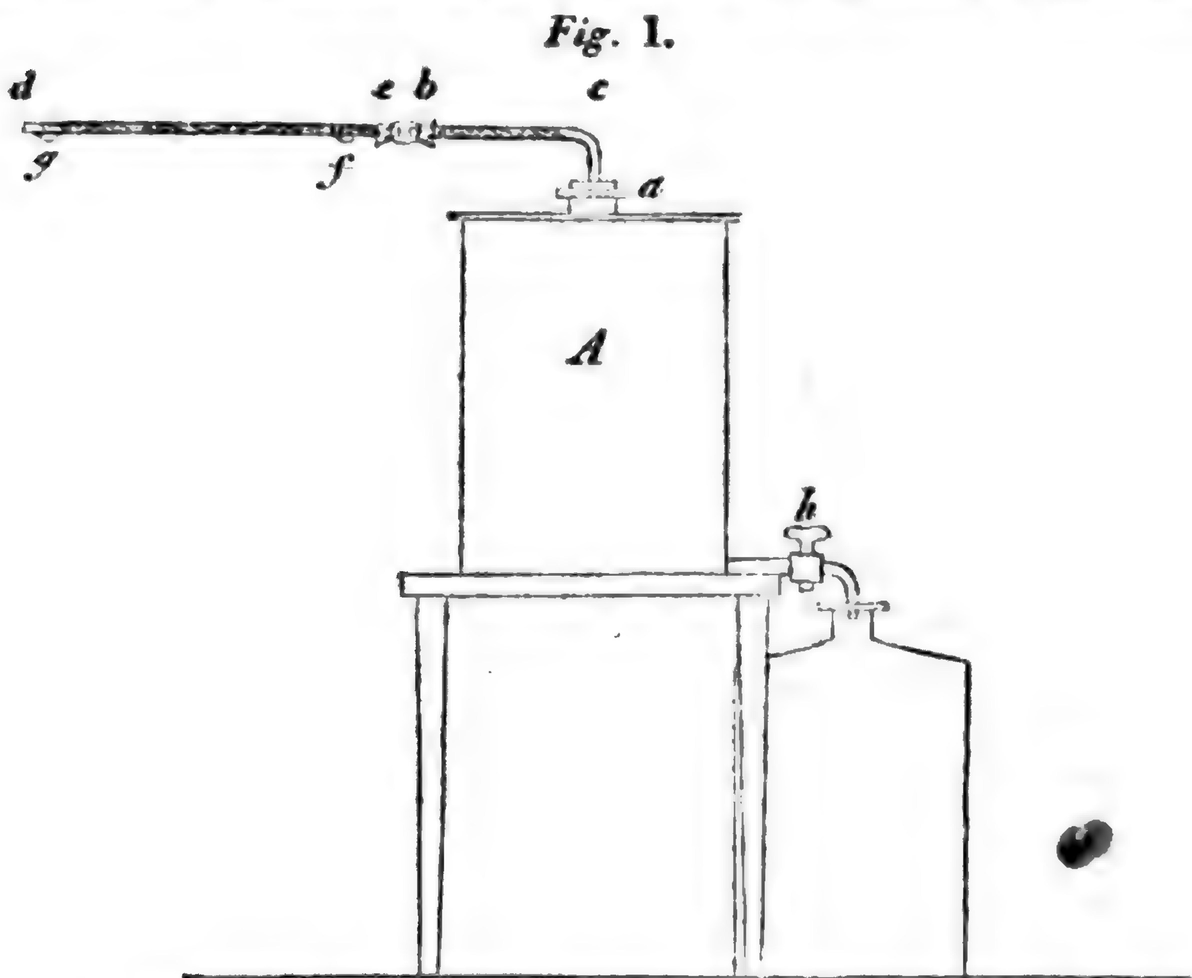
Diese Methode scheint auf vollkommen richtigen Grundsätzen zu beruhen, möchte aber, um hinreichend genaue Resultate zu liefern, einige Schwierigkeiten in der Ausführung darbieten. Vorzüglich dürfte es nicht leicht seyn, mit Sicherheit den Zeitpunkt zu erkennen, da der Dampf gänzlich eingesogen worden ist, wenn nicht auch vielleicht diese gänzliche Einsaugung eine sehr lange Zeit erfordert, — ein Umstand, welchen der Erfinder selbst einsah und S. 8. seines Aufsatzes berührt. Die Verfertigung des mit einem beweglichen Deckel versehenen, das Chlorcalcium enthaltenden Gefäfses, möchte eben keine so grofse Schwierigkeit darbieten.

Es scheint nicht, dafs von dieser Methode Anwendung gemacht worden sey, wenigstens findet man sie seither nur historisch erwähnt.

Unter diesen Umständen schien es mir der Mühe werth, einige Versuche, über die *directe* Wasserbestimmung der atmosphärischen Luft, auf welche ich zufällig geleitet wurde, so weit zu verfolgen, dafs sie zu einer sichern Methode diese Bestimmung anzustellen führen möchten. Es kam darauf an, einer genau gemessenen, nicht zu kleinen Menge von Luft durch irgend eine hygroskopische Substanz ihr Wasser vollständig zu entziehen, und die Menge des letztern durch die Gewichtszunahme der hygroskopischen Substanz zu bestimmen. Es ist bekannt, wie schwierig es ist, in Glocken von gewöhnlicher Form über der pneumatischen Wanne ein Gasvo-

lumen genau zu messen, und wie langsam in einem solchen Apparate die gänzliche Austrocknung durch hygroskopische Substanzen (ohne Anwendung der Luftpumpe) erfolgt. Dieses kann z. B. in Saussure's Hygrometrie, S. 23., ausführlich nachgelesen werden. Keine Form von Gefäfsen schien zu diesem Zwecke passender, als eine ziemlich enge Röhre, durch welche ein gegebenes Luftvolumen über die hygroskopische Substanz geleitet wird. Aus diesen Betrachtungen entstand folgender Apparat.

Fig. 1.



A Fig. 1. ist ein cylindrisches Gefäfs, oben mit einem Halse (*a*), unten mit einem Hahne (*h*) versehen und mit Wasser angefüllt. In *a* wird luftdicht eine rechtwinklich gebogene Glasröhre *ab* eingesetzt, deren horizontaler Schenkel *bc* einige Stückchen Chlorcalcium enthält, die durch etwas lose eingesteckter Baumwolle in *b* und *c* vor dem Herausfallen geschützt sind. Bei *b* wird mittelst einer Kautschuckröhre die Glasröhre *ed* angefügt. Diese enthält die hygroskopische Substanz und wird auf folgende Art zugerichtet. Man bringt so viel feinen Asbest hinein, als erforderlich ist, um die Wand der Röhre zu

belegen und die der durchstreichenden Luft dargebotene Oberfläche so viel zu vergröfsern, als es, ohne ihrem Durchströmen ein zu grofses Hindernifs entgegenzusetzen, geschehen darf. Der Asbest wird hierauf mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure so gleichförmig als möglich befeuchtet. Da auf diese Zurüstung, so wie auf die Dimensionen des Apparats alles ankommt, so will ich diejenigen hier angeben, die mich eine Reihe von Versuchen als zweckmäfsig erkennen liefsen.

Länge der Glasröhre $ed = 11$ Pariser Zoll, innerer Durchmesser derselben $= 3\frac{1}{2} - 4'''$. Nahe an den Enden in f und g hat dieselbe nach der einen Seite hin bauchförmige Erweiterungen, die dazu bestimmt sind, bei nicht vollkommen horizontaler Lage der Röhre die etwa abfliefsende Säure aufzunehmen. Die Befeuchtung des Asbestes mit Schwefelsäure geschieht am besten, nachdem derselbe bereits eingefüllt worden ist, durch Hineingiefsen der Säure in die obere Oeffnung der beinahe senkrecht gehaltenen Röhre. Man läfst hierauf dieselbe so lange in dieser Lage, bis die Säure sich nach dem andern Ende hin durch den Asbest verbreitet hat. Sollte sich dieser dabei in Klumpen vereinigen, so müssen diese nachher mittelst eines Messingdrahtes zertheilt werden. Funfzig bis sechzig Tropfen Säure werden bei der angegebenen Dimension der Röhre hinreichen.

Vergleichende Versuche belehrten mich, dafs diese Flüssigkeit, auf die beschriebene Weise angewendet, bei weitem kräftiger wirkt als Chlorcalcium. Will man sich dieser letztern Substanz bedienen, so mufs man so viel davon anwenden, dafs das Durchströmen der Luft dadurch bedeutend verzögert wird. Ich habe nicht versucht, von der vor einiger Zeit von Fischer *) empfohlenen Methode des Austrocknens mittelst eines Gemenges und Chlorsilber und Zink Gebrauch zu machen, weil dieser Physiker fand, dafs solche unter gewissen Umständen,

*) Schweigger's Journ. LVI. S. 462.

welche den hier vorhandenen ähnlich zu seyn scheinen, weniger leiste, als die Anwendung des Chlorcalciums *).

Der Inhalt des Gefäſses *A* beträgt ungefähr 14—15 Liter. Nimmt man dasselbe doppelt so groſs, so kann es sehr zweckmäſsig zu zwei unmittelbar auf einander folgenden Versuchen dienen, ohne daſs man nöthig hat, es nach dem ersten wieder zu füllen.

Der Versuch selbst ist wohl Jedem einleuchtend. Es ist nämlich leicht einzusehen, daſs, wenn aus dem Gefäſse *A* Wasser durch den Hahn *h* herausgelassen, solches durch ein gleiches Volumen Luft, welche durch die Röhre *de* strömt, ersetzt wird. Um dieses Volumen genau zu kennen, darf man also nur das abflieſsende Wasser in eine genau gemessene und am Halse mit einem Zeichen versehene Flasche auffassen, und bei der Bestimmung des Luftvolumens den Barometer- und Thermometerstand, so wie die Spannkraft des den Raum in *A* erfüllenden Wasserdampfes, gehörig in Rechnung nehmen. Damit dieser letztere keinen Einfluſs auf die Gewichtszunahme der Schwefelsäure ausübe, welches ohnehin durch den in entgegengesetzter Richtung gehenden Luftstrom fast gänzlich verhütet wird, ist, wie schon oben angegeben worden, in *bc* etwas Chlorcalcium angebracht. Daſs die Röhre *de* vor und nach dem Durchströmen der Luft mit guten Stöpseln (am besten aus einem aus Leinölfirniſs und Mennig oder Bleiweiſs verfertigten Kitte) verschlossen aufs genaueste gewogen werden müsse, ist leicht einzusehen. Noch ist zu bemerken, daſs die Geschwindigkeit des Abflieſsens des Wassers einigermaſsen regulirt werden muſs. Geschieht nämlich solches gar zu schnell, so könnte der Fall eintreten, daſs ein Antheil des mit der Luft durch die Röhre strömenden Dampfes der Absorption entginge, da im entgegengesetzten Falle die Operation unnöthigerweise verlängert würde. Die schickliche Zeit wird man durch einige Versuche bald finden. Bei den angegebe-

*) Schweiger's Journ. LVI. S. 466.

nen Dimensionen kann man unter gewöhnlichen Umständen unbesorgt, dafs Wasserdampf der Absorption entgehe, 13000 Cubikcentimeter oder Grammen Wasser in zehn Minuten abfliefsen lassen. Ehe man einige Uebung in dem Gebrauche des Instruments hat, ist es anzurathen, zwischen *c* und *b* eine zweite mit Asbest und Schwefelsäure versehene Röhre einzuschalten, und sich durch Wägung derselben vor und nach dem Versuche zu überzeugen, dafs alles Wasser in *de* geblieben sey. Bei Befolgung obiger Angaben wird man solches immer finden. Es ist unzweckmäfsig, die Röhre *cd* mehr als einmal anzuwenden, ohne die Schwefelsäure zu erneuern. Der hiedurch leicht herbeigeführte Irrthum steht nicht im Verhältnifs mit der geringen Mühe des Einfüllens. Es bedarf übrigens kaum bemerkt zu werden, dafs der Asbest immer wieder dienen kann, nachdem er gut ausgewaschen und getrocknet, oder auch nur durch Erhitzen in einem offenen Platintiegel von der Schwefelsäure befreit worden. Man könnte befürchten, dafs durch das abfliefsende Wasser die Luft, in welcher man arbeitet, einen höhern Grad von Feuchtigkeit erhalte und hiedurch das Resultat unrichtig werde. Diese Besorgnifs ist jedoch leicht zu beseitigen, wenn man, um das Wasser aufzufassen, eine Flasche mit ziemlich engem Halse anwendet und den Hahn in diesen letztern etwas hinunterreichen läfst. Wollte man übrigens auf das Genaueste verfahren, so wäre es leicht die Röhre *bc* zu verlängern, oder die Mündung *d* durch eine Scheidewand, z. B. das Fenster, hindurchgehen zu lassen.

Denjenigen, denen die Gelegenheit fehlt, sich ein eignes Gefäfs machen zu lassen, empfehle ich die in Fig. 2. abgebildete Vorrichtung.

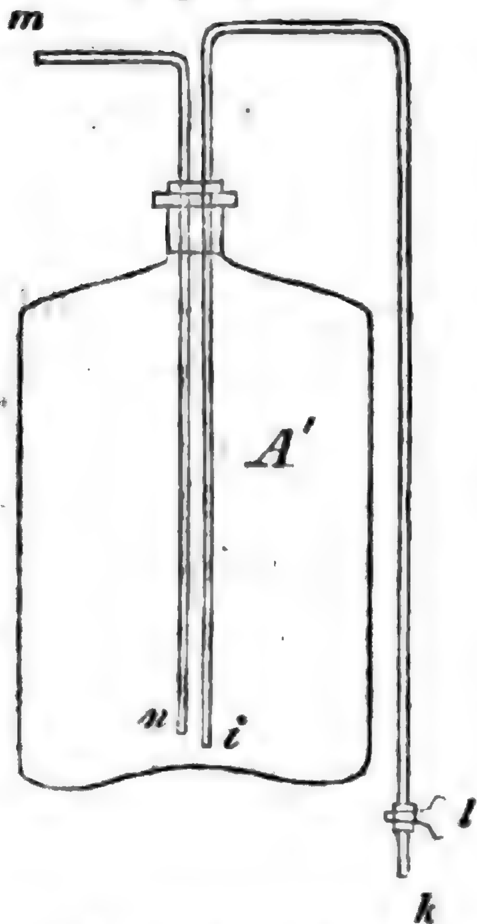


Fig. 2.

Das Gefäfs *A* ersetzt eine gewöhnliche Flasche *A'* von schicklicher Gröfse. Dieselbe ist mit einem Heber *ik* versehen, durch welchen der Abflufs geschieht, welcher durch den Hahn *l* regulirt werden kann. Auch dieser Hahn kann erspart werden, wenn man der Oeffnung *k* die zweckmäfsige Dimension giebt. Zu empfehlen ist es, die Röhre *mn*, welche die Bestimmung von *ab* Fig. 1. hat, ebenfalls bis nahe auf den Boden des Gefäfses reichen zu lassen, wodurch aus leicht begreiflichen Gründen die gröfste Gleichförmigkeit des Ausflusses nach Art des Mariotte'schen Gefäfses erhalten wird, — eine Einrichtung, welche auch in Fig. 1. angebracht werden kann.

Ein Beispiel mag noch den Gebrauch des Instrumentes erläutern. Abgeflossenes Wasser: 12972,5 Grm. Der Versuch geschah bei +10° C. und 26,8 Zoll Barometerstand. Dieses giebt für das Volumen der eingeströmten Luft bei 0° und 28 Zoll Barometerstand und, nach Dalton's Tensionstabelle, auf den Zustand vollkommener Trockenheit reducirt: 11804,3 Cubikcentimeter oder, nach Gay-Lussac's Wägung, 15,33496 Grammen. Die Gewichtszunahme der Schwefelsäure betrug 0,094 Grm. Mithin beträgt die Menge des in 1000 Gewichtstheilen der untersuchten Luft enthaltenen Wassers 6,09243.

Die Genauigkeit, welche diese Methode gewähren kann, ist durch die Fertigkeit des Operators und durch die Vollkommenheit der Wage, die ihm zu Gebote steht, bedingt. Zwei unmittelbar nach einander mit dem beschriebenen Apparate angestellte Versuche gaben mir nach einiger Uebung jederzeit auf 1 Milligramm, also ungefähr 1 Proc. des Wassergehaltes, übereinstimmende Resultate.

Will man eine Reihe von Versuchen an einem entfernten Orte anstellen, so ist es leicht, sich eine hinreichende Anzahl von Röhren auszurüsten, sie zu wägen und so zu verpacken, daſs sie unversehrt reisen können. Nur hüte man sich alsdann vor einer zu groſsen Menge von Säure, welche während des Transportes durch die Bewegung an den Enden der Röhre herausdringen könnte. Aus dem nämlichen Grunde wird eine horizontale Lage der Röhren sehr zu empfehlen seyn. Das gröſste Hinderniſs wird immer das mitzuführende Wassergefäſs darbieten. Dieses kann jedoch aus Blech ziemlich leicht gearbeitet werden. Auch wären vielleicht cylindrische Behälter aus wasserdichten Zeugen mit zwei blechernen Boden anwendbar.

Auſser der directen Anwendung zur Erforschung der Wassermenge, die in der Atmosphäre enthalten ist, möchte sich die beschriebene Methode vorzüglich dazu eignen, einige dunkle Theile der Hygrometrie aufzuhellen und die übrigen Hygrometer auf dem Wege des Experimentes zu reguliren.

Zum Schlusse führe ich noch einen Versuch an, den ich anstellte, um eine Vergleichung der oben beschriebenen Methode mit den aus den vorhandenen Tabellen mittelst Rechnung gezogenen Resultaten zu erhalten.

12972,5 Cubikcentimeter Luft von $9\frac{1}{2}^{0}$ C. lieſs ich (bei 26",4 Barometerstand) durch eine mit angefeuchteter Baumwolle gefüllte Glasröhre, und aus dieser in die auf die beschriebene Weise vorgerichtete Röhre mit Schwefelsäure strömen. Die Gewichtszunahme dieser letztern betrug 0,121 Grammen.

Nach Peclet *) enthält diese Menge von Luft bei jener Temperatur mit Wasserdampf gesättigt: 12972,5 $\times$ 0,00000946 $=$ 0,122 Grammen Wasser.

Bern, im November 1830.

*) *Traité de Physique. 2de édit. I. p.* 494.

VII. *Bemerkungen über die Ursache der Stockung im Erkalten gewisser flüssigen Legirungen; aus einem Schreiben des Hrn. Dr. Erman jun. an den Herausgeber.*

— Obgleich seit meiner Ankunft in Berlin ich mich ausschliefslich damit beschäftige, die auf der Reise angestellten geographischen und magnetischen Beobachtungen so zu reduciren, dafs es möglich werde, neben der vollständigen Reihe der Originalbeobachtungen, möglichst bald eine, auf consequente Berechnung gegründete Zusammenstellung der daraus erhaltenen Resultate zu liefern, so konnte ich es mir dennoch nicht versagen; mich wenigstens nachträglich durch Ihre vortrefflichen Annalen in Kenntnifs zu setzen von den mannigfaltigen und herrlichen Leistungen der Physiker während der drei Jahre meiner Abwesenheit.

Freilich sind für meine jetzigen Beschäftigungen ganz besonders: die über meteorologische und geognostische Verhältnisse neugewonnenen grofsartigen Ansichten, so wie dasjenige, was für Reduction magnetischer Beobachtungen Neues gesagt ist, von ausschliefsender Wichtigkeit; aber auch in andern Theilen der speciellen Physik ist so Vieles neue und vortreffliche geleistet, dafs es eine besondere Aufopferung erfordert, sich einstweilen ganz entfernt davon zu halten.

Ganz insbesondere aber, knüpfen sich Herrn Rudberg's interessante Versuche: über die Erkältungsgesetze flüssiger Metallgemische *), so genau an einige Wahrnehmungen, die ich in diesem Theile der Physik gehabt habe, dafs ich mich nicht enthalten kann, mir schon jetzt einige Worte darüber gegen Sie zu erlauben. Es

*) Diese Annal. Bd. 94. S. 240., und Bd. 95. S. 125.

scheint mir nämlich, als wenn Hr. Rudberg seinen schönen Resultaten eine Deutung gebe, die, bei Erinnerung an Anderes damit im Zusammenhange stehende, nicht ganz haltbar seyn möchte.

In Folge einer Arbeit über die Ausdehnung des Rose'schen Metallgemisches durch die Wärme, welcher Sie in Ihren Annalen einen Platz zu gönnen die Güte hatten (Bd. 85. S. 557.), verglich ich auch in einigen anderen Beziehungen das Verhalten gegen die Wärme der einzelnen Elemente der Legirung, gegen das der Legirung selbst.

Durch Beobachtung des Wärmegrades, bei welchem ein in die geflossenen und durch Ausstrahlung sich erkältenden Metalle tauchendes Thermometer eine Stockung in seinem Gange erhält, fand ich damals den Schmelzpunkt:

des *Zinns* zu	178° R. =	222°,5 Cent.
des *Wismuths* zu	212 R. =	265 ,0 —
des Rose'schen *Metalls* zu	75 R. =	93 ,75 —

eines sehr genau berichtigten Thermometers.

Die Quantität der gebundenen Wärme durch Beobachtung der Erkältungen der geflossenen Metalle zu bestimmen, versuchte ich auf einem, von dem des Herrn Rudberg etwas verschiedenen Wege. — Hr. Rudberg gedenkt nämlich, so wie es mir scheint, bei Anwendung von immer derselben Hülle, und bei immer derselben Quantität der verschiedenen Metalle, die Dauer des Stillstandes in der Gegend des Schmelzpunktes als ein Maafs anzuwenden: für die Relation der latenten Wärme des *einen*, gegen die des *anderen Metalles*. So völlig möglich dieses auch ist, so schien es mir etwas directer, wenn man eine jede der beobachteten Reihen nur *in sich* untersucht. Wenn man nämlich aus den Erkältungsintervallen *vor* und *nach* dem Eintreten der, durch das Festwerden, bewirkten Stockung, durch eine einfache Interpolation die logarithmische Reihe *so* ergänzt, wie sie ohne

Existenz der latenten Wärme hätte geben sollen, so giebt der Ueberschuſs des, in der Nähe des Schmelzpunkts, beobachteten Stationirens über das berechnete, das directe Maaſs des frei gewordenen Wärmestoffs.

Und zwar: wenn (s) die Temperatur des Schmelzpunkts.

$F(s)$ die, bei dieser Temperatur, unter den Umständen des Versuchs, zu 1° Temperaturerniedrigung nöthige Zeit.

T die Dauer des anomalen Stationirens beim Schmelzpunkte, und

K die specifische Wärme des zu untersuchenden Körpers in Bezug auf dieselbe Einheit, auf welche man die latente Wärme beziehen will,

bezeichnen, so wird die latente Wärme:

$$l = \frac{T}{F(s).K.}$$

Wo $F(s)$ der Form nach durch die allgemeinen Gesetze der Erkältung, ihren Constanten nach, aber durch die *vor* und *nach* dem Festwerden beobachteten Theile der Erkältungsreihe gegeben ist.

Diese einfache Relation gilt indeſs natürlich nur dann, wenn die ganze der Beobachtung unterworfene Masse vom Gewicht p: 1) klein genug ist, um daſs man den Einfluſs der *Leitungs-Fähigkeit* auf den Versuch vernachläſsigen könne, und:

2) *ausschlieſslich* aus der zu untersuchenden Substanz besteht. — Ist, wie es immer der Fall seyn wird, diese Substanz noch in eine Hülle eingeschlossen, deren Gewicht p' und specifische Wärme k' ist, so erhält man:

$$l = \frac{T}{F(s)} \left\{ \frac{p+p'}{pK+p'K'} \right\}$$

Zum Beispiel beobachtete ich, eigentlich nur zur Bestimmung der Schmelzpunkte, folgende Reihen:

Temperaturerniedrigung.		für Zinn.	Wismuth.	Rose'sche Legirung.
		Verflossene Zeiten.		
von	bis			
220° R.	210° R.		145",0	
210	200		34 ,0	
200	190	20",0	25 ,0	
190	180	23 ,2	24 ,0	
180	170	109 ,2	22 ,0	
170	160	29 ,0	28 ,4	
160	150	31 ,2		
150	140	34 ,4		
140	130	40 ,4		57",0
130	120			59 ,0
120	110			65 ,4
110	100			72 ,6
100	90			84 ,2
90	80			102 ,8
80	70			166 ,6
70	60			148 ,0

Es befanden sich bei diesen Versuchen 200 Gran des zu untersuchenden Körpers in einem Porcellangefäſse von nahe 600 Gran an Gewicht. Da nun aus der ersten Reihe sich ergiebt: $\frac{T}{F(s)} = \frac{109'',2 - 26''}{26''} . 10° = 32°$ R.

aus der zweiten $= \frac{178'' - 48''}{48''} . 20 = 54$ —

aus der dritten $= \frac{166'',6 - 122''}{122''} . 10 = 3°,6$ —

so erhält man unter Zuziehung der specifischen Wärmen für die angewandten Substanzen:

namentlich für *Zinn* $K = 0,051$

\- *Wismuth* $= 0,029$

\- das Rose'sche *Metall* $= 0,034$

\- *Porcellan* $K' = 0,195$

folgende Ausdrücke für die latenten Wärmen:

des *Zinns* $l = \frac{T}{F(s)}\left(\frac{p+p'}{pK+p'K'}\right)$

$$=32^\circ \frac{800}{200\times0{,}051+600\times0{,}195}=201^\circ R.$$

Wismuths $=54^\circ \frac{800}{200\times0{,}029+600\times0{,}195}=353^\circ$ -

Ros. *Met.* $=3^\circ{,}6 \frac{800}{200\times0{,}034+600\times0{,}195}=23^\circ{,}2$ -

Sie sehen wohl ungesagt, daſs ich Ihnen diese, eigentlich zu einem anderen Zwecke und daher nicht mit aller dazu nöthigen Vorsicht angestellten, Versuche hier nur beispielsweise und nicht: auf völlige Richtigkeit der Resultate Anspruch machend, anführe. Es gilt nämlich diese Rechnungsart nur dann, wenn die Massen klein genug sind, um die verschiedene Leitungsfähigkeit der Substanzen ganz auſser Augen setzen zu können: im gegenwärtigen Falle aber gab die groſse Verschiedenheit zwischen dem Leitungsvermögen der Hülle und dem der eingeschlossenen Substanz, diesem Momente einen sehr groſsen Einfluſs auf das Resultat, und es muſste demnach dieser Umstand störend wirken, bei einer Gröſse der Massen, bei welcher in anderen Fällen es vielleicht noch erlaubt gewesen wäre, denselben zu vernachläſsigen.

Auffallend ist übrigens, daſs bei diesen Versuchen das Rose'sche Metallgemisch eine, im Vergleich zu anderen Körpern so ungemein kleine latente Wärme zeigte; indessen liegt der wahre Grund dieses Verhaltens sehr nahe. Die noch nach dem Festwerden, und namentlich bis zum 55sten Grade der Reaumur'schen Skale immer fortdauernde anomale Zusammenziehung des Metalls, macht, daſs auch der, unter 75° liegende Theil der Erkältungsreihe, durch noch immer freiwerdende Wärme, verlangsamt ist. Da man nun diesen Theil der Beobachtungen mit anwendet, um den Ueberschuſs des beobachteten Stationirens beim Schmelzpunkte, über das *normale* zu finden, so muſs sich dieser Ueberschuſs nothwendig zu klein

ergeben. Man sieht leicht, daſs bei Körpern, welche ein Volumen-Minimum im festen Zustande erreichen, diese Unbestimmtheit des Begriffes der *latenten Wärme*, sich auch bei anderen zur Ermittelung derselben anwendbaren Methoden, z. B. bei der der Mischungen, aussprechen muſs.

Bei letzterer Methode wird man z. B. andere Resultate erhalten, je nachdem man die Umstände des Versuches so wählt, daſs die Endtemperatur der gemengten Substanzen nahe unter dem Schmelzpunkt des Metalls, oder so, daſs sie bei weitem tiefer zu liegen kommt; im letzteren Falle wird man nämlich eine gröſsere Liquefactions-Wärme zu finden glauben, weil *die*, zwischen dem Schmelzpunkt und dem Maximum der Dichtigkeit freiwerdende Wärme noch zur eigentlichen Liquefactions-Wärme sich hinzufügt.

Doch dieses hier nur gelegentlich. — Als jetzt zur Sache gehörig, daſs, um dieses Verfahren an einem seiner latenten Wärme *nach*, gut bekannten Körper zu prüfen, ich einst den Gang der Erkältungszeiten beim *Wasser* *) beobachtete, wie folgt:

von	6°,0	bis	5°,5	R.	50"
-	5 ,5	-	5 ,0		55
-	5 ,0	-	4 ,5		50
-	4 ,5	-	4 ,0		50
-	4 ,0	-	3 ,5		65
-	3 ,5	-	3 ,0		198
-	3 ,0	-	2 ,5		60
-	2 ,5	-	2 ,0		70

und daraus lernte, daſs auſser der durch die freiwerdende Wärme bewirkten Anomalie in der logarithmischen Reihe, hier eine ganz andere einträte, vermöge welcher die Erkältungszeiten flüssiger Substanzen sich in directem Zusammenhange zeigten mit dem Maximum der Dichtigkeit, in sofern sie ein solches besitzen. — Ich erwähne als eines Umstandes von Bedeutung, daſs bei diesem Ver-

*) Diese Annal. Bd. 88. S. 463.

suche sowohl, als bei einigen analogen mit Lösungen salzsauren Natrons die angewandten Flüssigkeiten, nicht allein die *Kugel* des senkrecht stehenden Thermometers bedeckten, sondern auch noch einen etwa *Zoll* langen Theil seiner Röhre. Vermöge dieses Umstandes ist man nämlich berechtigt, den Einfluſs des Maximum der Dichtigkeit auf die Erkältungszeiten als ein rein hydrostatisches Phänomen zu betrachten. — Bei Versuchen mit Lösungen von salzsaurem Natron (am angeführten Orte) zeigte sich, daſs bei vermehrtem Salzgehalte des Wassers, das *Maximum der Dichtigkeit* sowohl, als die, wie es scheint, damit im Zusammenhange stehende Stockung in den Erkältungszeiten, beide vollkommen gleichmäſsig, immer tiefer gegen den Gefrierpunkt der Flüssigkeit hinabsinke, und, wie natürlich, sich endlich dieser Art von Versuchen ganz entziehe.

Ich wagte es damals, diese letzteren Erfahrungen anzuknüpfen an ein anscheinend sehr entfernt davon stehendes Factum, äuſsernd: daſs wohl das Volumens-Minimum, durch Vermehrung des Salzgehalts, sich bei immer tieferen Temperaturen einfinden möge, *so* lange, bis es endlich erst in dem Aggregatzustande der Festigkeit sich einfinde, — wie dieses wenigstens für *einen* Körper für das Rose'sche Metallgemenge sich empirisch habe darthun lassen. — Seither haben Hrn. Rudberg's Versuche die angedeutete Parallele auf eine höchst auffallende Weise ergänzt. Durch dieselben wurde nämlich für Substanzen, welche sich zu der Rose'schen Legirung genau ebenso verhalten, wie *dichtere Salzlösungen* zu *leichteren*, die Existenz eines Phänomens nachgewiesen, welches sich bisher immer als Symptom eines *Volumen-Minimum im flüssigen Zustand* gezeigt hat; es wurde fernerhin gefunden, daſs bei Zunahme des einen Bestandtheils, diese symptomatische Erscheinung genau dasselbe Hinabsinken gegen tiefere Temperaturgrade erleide, wie bei Vermehrung des Salzgehaltes in Lösungen.

Um

Um so auffallender war es mir, dafs trotz dem der Hr. Verfasser die von ihm beobachtete Stockung in den Erkältungszeiten nur als Wirkung eines successiven Festwerdens verschiedener Elemente der Verbindung zu betrachten geneigt ist.

Wie erklären wir uns aber das analoge Verhalten des reinen Wassers? Sollen wir die Parallele zwischen diesen so analog scheinenden Phänomenen gänzlich aufgeben, oder auch für das Wasser ein successives Festwerden zweier sich entmischenden Elemente annehmen? — Allerdings scheint es bei der jetzigen Lage der Sache nicht eben ganz verwerflich, dafs auch beim Wasser ein solches Entmischen der Grund des Maximums der Dichtigkeit, und somit auch die *entferntere* Ursach der Stokkung in den Erkältungszeiten sey; indessen bleibt, zum vollkommnen Verständnifs der Sache, immer noch die interessante Frage zu lösen: ob bei den Legirungen, welche Hr. Rudberg untersuchte, das von ihm vorausgesetzte parcielle Erstarren ebenso von einem Maximum der Dichtigkeit begleitet sey, wie es alsdann beim Wasser seyn würde oder nicht?

Nicht immer in der Physik hat man, wie hier, die erfreuliche Gelegenheit, für die eine oder die andere Ansicht von einer gewonnenen Erfahrung auf empirischem Wege entscheiden zu können; möge daher doch Hr. Rudberg sich geneigt finden, zu untersuchen, ob nicht seine Legirungen bei den Temperaturgraden, wo er das Stationiren des Thermometers bemerkte, ein Maximum der Dichtigkeit besitzen! — Die Methode der Wägungen in erwärmten Flüssigkeiten von bekannter Ausdehnung bietet hierzu ein eben so leichtes als zuverläfsiges Mittel dar.

Schliefslich bemerke ich nur, dafs ich die oben angewandte Angabe für die specifische Wärme des Rose'schen Metalls, mittelst eines, dem von Dulong und Petit genau nachgeahmten Apparats bestimmte.

Als Prüfungsmittel des Apparats kann dienen: dafs

beobachtete Erkältungszeiten im luftleeren Raume von +10° bis 0°, für Zinn und Blei das Verhältniſs der specifischen Wärmen ergaben =55212:30173, so daſs, wenn man mit Dulong und Petit die specifische Wärme des *Zinns* zu 0,0513 annimmt, die des *Blei's* aus dem in Rede stehenden Versuch sich ergab =0,0295.

Dulong und Petit fanden: 0,0293.

Durch dieselbe Methode nun erhielt ich:

specifische Wärme des Zinns: der des Rose'schen *Metalls* =55212:34329

oder die specifische Wärme des Rose'schen Metalls =0,0338.

Die Beobachtungsreihen selbst hier anzuführen, scheint mir für den Augenblick nicht am Orte zu seyn.

VIII. *Ueber die Empfindlichkeit des Gehörorgans; von Hrn. Felix Savart.*

(*Ann. de chim. et de phys. T.* 44. *p.* 337.)

Mehrere ausgezeichnete Physiker haben zu bestimmen gesucht, bis zu welcher Höhe und Tiefe die Töne noch wahrnehmbar für das Ohr des Menschen seyen. Man ist ziemlich allgemein darüber einig, die Gränze in der Tiefe auf den Ton festzusetzen, dem etwa dreiſsig einfache Schwingungen in der Secunde entsprechen. Diese Aufgabe kann zwar, wie wir weiter hin sehen werden, noch nicht für vollkommen gelöst angesehen werden, doch läſst Alles glauben, daſs man von der Wahrheit nicht sehr entfernt ist. Was die Gränze in der Höhe betrifft, mit deren Bestimmung ich mich in diesem Aufsatze eigentlich beschäftigen werde, so stimmen die Physiker hinsichtlich derselben bei weitem nicht überein. Chladni nimmt an, daſs

noch Töne hörbar seyen, die aus etwa 12000 einfachen Schwingungen in der Secunde entspringen. Biot setzt diese Gränze auf den Ton einer offnen Pfeife von 18 Linien Länge, welchem Tone er 8192 einfache Schwingungen in der Secunde beilegt. Wollaston behauptet niemals höhere Töne gehört zu haben, als die einer Pfeife von der Länge eines Viertelzolls; da er aber nicht sagt, ob die Pfeife offen oder gedeckt war, und welchen Durchmesser sie hatte, so kann man nicht wissen, wie viele Schwingungen durch sie hervorgebracht wurden. An einer anderen Stelle sagt dieser berühmte Physiker, dafs die höchsten Töne, welche man wahrnehmen könne, aus sechs bis sieben hundert Mal schnelleren Schwingungen hervorgingen, als die tiefsten noch hörbaren Töne. Nimmt man nun an, die letzteren Töne entspringen aus dreifsig einfachen Schwingungen in der Secunde, so folgt daraus, dafs, nach Wollaston, die Gränze in der Höhe bei 18 bis 21000 einfachen Schwingungen in der Secunde liege. Mit einem Wort, wenn man die bis jetzt erschienenen Lehrbücher der Physik zu Rathe zieht, so hat man Gelegenheit sich zu überzeugen, dafs noch kein genauer Versuch über diesen Gegenstand gemacht worden ist, und, dafs die Akustik, seit Sauveur's Zeiten, in dieser Beziehung durchaus keinen wirklichen Fortschritt gemacht hat.

Die Erfordernisse zur Lösung dieser Aufgabe kommen auf zwei zurück. Das erste besteht offenbar in der strengen Bestimmung der Anzahl von Schwingungen des Körpers, welchen man ertönen läfst; das zweite in der Hervorbringung von Tönen, die ungemein hoch, aber doch stark genug sind, um gehört zu werden. Man könnte hoffen, diese Bedingungen durch Longitudinalschwingungen cylindrischer, an beiden Enden freier Stäbe zu erfüllen; denn, da einerseits die Gesetze dieser Bewegungsart wohl bekannt sind, so würde es immer leicht seyn, die Anzahl der Schwingungen eines Stabes von beliebiger Länge genau zu bestimmen, und, wenn man andererseits

zu dem Versuche Körper, wie Glas oder Stahl, nimmt, in denen sich der Schall mit grofser Geschwindigkeit fortpflanzt, so könnte man glauben, dafs die Stäbe eine hinreichende Länge behielten, um sie noch leicht in Schwingungen zu versetzen, und Töne von hinreichender Stärke mit ihnen zu bekommen.

Dem zufolge machte ich einige Versuche über diesen Gegenstand, und dabei fand ich, dafs die meisten Personen noch sehr deutlich die Töne eines Glascylinders von 3 Millimeter Durchmesser und 159 Millimeter Länge hörten, obgleich diese Töne das Resultat von etwa 31000 Schwingungen in der Secunde waren. Als ich Stäbe von einem geringeren Durchmesser nahm, und versuchte, ob man sie noch mehr verkürzen könne, beobachtete ich, dafs, wenn sie etwa eine Länge von 150 Millimeter hatten, sie also mehr als 33000 einfache Schwingungen in der Minute machten, ich den Ton bald hörte, bald nicht hörte, sey es, dafs mein Ohr in einem Augenblick empfindlicher war, als in einem andern, was möglich wäre, oder dafs ich den Stab nicht immer mit gleicher Geschicklichkeit in Erschütterung versetzte.

Ich versuchte auch mittelst transversaler Erschütterung kleiner Stahlstäbe zu demselben Resultate zu gelangen. Da der Stab eine ungleich geringere Masse besafs, und schwieriger zu erschüttern war, so hatten die Töne eine geringere Intensität; allein dennoch beobachtete ich, dafs man, bei diesem Verfahren, selbst Töne, entspringend aus etwa 30 bis 32000 einfachen Schwingungen in der Secunde hören konnte. Da indefs diese kleinen Stäbe mit einem ihrer Enden in einem Schraubstock befestigt waren, und man daher ihre Länge nicht genau bestimmen konnte, so sind diese Zahlen nur als eine, wenngleich von der Wahrheit nicht sehr entfernte Annäherung zu betrachten.

Viel schwieriger noch ist es zu einer genauen Bestimmung der Schwingungsanzahl zu gelangen, wenn man

sehr kleine Luftsäulen, nach Art der Orgelpfeifen in Bewegung setzt.

Das einzige Mittel zur Besiegung dieser Schwierigkeit betände darin, daſs man Pfeifen von ähnlicher Gestalt anwendete, damit man von dem Gesetz, nach welchem für Luftmassen dieser Art die Schwingungszahlen sich umgekehrt wie die homologen Dimensionen verhalten, Gebrauch machen könnte. Da indeſs die Mundlöcher ebenfalls diesen Dimensionen proportional seyn müſsten, so sieht man ein, daſs diese Bedingung, bei der groſsen Kleinheit der Pfeifen, nur sehr unvollkommen erfüllt werden könnte. Auch ist es mir bei diesem Verfahren nicht möglich gewesen, mit Sicherheit über 20000 einfache Schwingungen in der Secunde hinauszugehen, da jenseits dieses Punktes die Töne zwar noch hörbar, aber nur sehr schwer vergleichbar sind.

Aus diesen ersten Versuchen schien demnach hervorzugehen, daſs das menschliche Ohr keine Töne von mehr als etwa 32000 einfachen Schwingungen in der Secunde hören könne. Erwägt man indeſs, daſs man, um diesen Punkt zu erreichen, Körper anwenden muſs, die sehr unbedeutende Dimensionen haben, folglich Schwingungen von ungemein kleiner Amplitude machen, so ist die Frage natürlich, ob dem menschlichen Ohr hier wirklich ein Ziel gesteckt sey, oder ob nicht, selbst bei dieser Gränze, der Ton nur aus Mangel an hinreichender Stärke unwahrnehmbar werde.

Um diese Schwierigkeit zu heben, muſs man die Töne durch ein solches Verfahren hervorbringen, daſs man die Amplitude der Oscillationen vergröſsern, oder allgemeiner die Schärfe der gegen die umgebende Luft ausgeübten Stöſse nach Belieben erhöhen, zugleich aber auch die Anzahl der Schwingungen oder der gegen die äuſsere Luft erzeugten Schläge mit Leichtigkeit und groſser Genauigkeit bestimmen könne. Es schien mir, daſs

man diesen Zweck vollkommen erreichen werde mittelst eines mehr oder weniger schnell gedrehten Rades, versehen am Umfange mit einer zweckmäſsigen Zahl von Zähnen, die nach einander gegen einen auf einer Unterlage befestigten dünnen Körper schlagen, z. B. gegen eine Karte oder ein keilförmig zugeschnittenes Blättchen von leichtem Holze. In der That war es natürlich zu glauben, daſs man dadurch Töne erhalten würde, deren Höhe und Tiefe, wie bei der Sirene des Hrn. Cagniard Latour, von der gröſseren oder geringeren Zahl der in einer gegebenen Zeit hervorgebrachten Schläge abhingen. Und da man bei dieser Einrichtung die Schärfe der Schläge nach Belieben erhöhen kann, wenn man bei beibehaltener Zahl der Zähne den Durchmesser des Rades vergröſsert, so ist klar, daſs man mittelst zweckmäſsig eingerichteter Räder die höchsten Töne der musikalischen Skale ohne Verringerung ihrer Intensität wird hervorbringen können.

Meine ersten Versuche wurden mit einem Rade von Messing angestellt, das 24 Centimeter im Durchmesser hielt und 360 Zähne auf seinem Umfang trug. Die Töne, welche es hervorbrachte, erhöhten und senkten sich, je nachdem die Umdrehungsgeschwindigkeit gröſser oder kleiner ward; und obgleich dieser erste Apparat keinen Zähler besaſs, so gelang es doch leicht, mit Hülfe eines Chronometers zu erweisen, daſs die erhaltenen Töne immer im Verhältniſs zu der Rotationsgeschwindigkeit standen. Wenn z. B. diese Geschwindigkeit verdoppelt wurde, stieg der Ton um eine Octave; und wenn man den vom Rade hervorgebrachten Ton mit dem Monochord in Einklang brachte, so fand sich, daſs die Zahl der Schläge genau eben so groſs war, wie die der Doppelschwingungen der Saite.

Die Töne dieses kleinen Apparats waren sehr rein, sobald die Zahl der Schläge nicht drei- bis viertausend in der Secunde überschritt, was sechs- bis achttausend ein-

fachen Schwingungen entspricht, weil hier, wie bei der Sirene, der Schlag und die ihm folgende Stille als eine Doppel-Schwingung betrachtet werden müssen. Ueber diese Gränze hinaus wurde der Ton schwach und verlor bedeutend an seiner Reinheit. Es war also klar, dafs man, um weiter zu gehen, ein Rad von gröfserem Durchmesser nehmen, die Zahl der Zähne aber nicht vermehren müsse, damit, bei Beibehaltung der anfänglichen Umdrehungsgeschwindigkeit, die Schläge, in Folge der gröfseren Abstände zwischen den Zähnen, mehr gesondert von einander wären. Ich nahm daher statt des ersten Rades ein neues, ebenfalls von Messing, aber 48 Centimeter im Durchmesser haltend und 400 Zähne auf dem Umfang tragend. Nun liefsen sich sehr reine Töne hervorbringen, selbst als die Umdrehungsgeschwindigkeit so grofs war, dafs zehntausend Schläge in der Secunde geschahen. Ueber diesen Punkt hinaus verlor der Ton viel an seiner Stärke, und bei 12 bis 15000 Schlägen in der Secunde hörte er auf wahrnehmbar zu seyn.

Da diese Zahl diejenige noch nicht überstieg, welche ich mit longitudinal-schwingenden Stäben erreicht hatte, so richtete ich einen andern Apparat ein, dessen gezähntes Rad, gleichfalls von Messing, 82 Centim. im Durchmesser hielt und 720 Zähne auf dem Umfang trug. Nun hörte man die Töne selbst noch bei 24000 Schlägen in der Secunde, was 48000 einfachen Schwingungen entspricht, und obgleich die Stärke des Tons, die bei 12 bis 15000 Schlägen in der Secunde sehr grofs war, alsdann anfing bedeutend abzunehmen, so kann ich doch nicht sagen, bei welchem Punkte der Ton vollständig unwahrnehmbar geworden wäre, weil das Rad, mittelst dessen ich das gezähnte Rad in Bewegung setzte, nicht grofs genug war, um die Umdrehungsgeschwindigkeit noch mehr zu erhöhen.

Es verdient bemerkt zu werden, dafs ich selbst nicht der Einzige war, welcher so hohe Töne hören konnte.

sondern, daſs sie von allen Personen, die mir bei meinen Versuchen halfen, gehört wurden. Es ist also nicht richtig, wie **Wollaston** that, zu sagen, daſs die Gränze, über welche hinaus hohe Töne nicht mehr gehört werden, verschieden sey nach den Personen. Indeſs können die von diesem schätzbaren Physiker beobachteten Thatsachen in aller Strenge richtig seyn, nur müssen sie anders ausgelegt werden. Ein hoher Ton von einer bestimmten Stärke kann nämlich von einigen Personen gehört, von anderen nicht gehört werden, nicht wegen des Grades seiner Höhe, sondern wegen des Grades seiner Stärke *).

Es scheint demnach aus diesen Versuchen hervorzugehen, daſs, wenn man fortfährt den Durchmesser des gezähnten Rades und die Geschwindigkeit der Umdrehung zu vergröſsern, ohne die Zahl der Zähne zu verändern, man würde Töne hervorbringen können, die noch hörbar wären, obgleich sie aus sehr viel mehr als 24000 Schlägen in der Secunde entsprängen. Indeſs für den Augenblick war es mir unmöglich, die Versuche weiter zu treiben, da die Maschinen, welche ich dazu verfertigen lassen müſste, sehr kostbar sind.

Die Rolle, welche die Vergröſserung des Durchmessers bei diesen Erscheinungen spielt, kann man durch einen sehr einfachen Versuch nachweisen. Man braucht

*) Sollte dieser Ausspruch nicht ein wenig ungerecht gegen **Wollaston** seyn? — Den Einfluſs der Stärke der Töne auf deren Hörbarkeit wird wohl niemand läugnen; ist es aber gewiſs, daſs Hr. **Savart** mit den *starken* Tönen, die er hervorbrachte, schon die Gränze der Hörbarkeit erreichte, die **Wollaston** mit seinen *schwachen* Tönen vielleicht schon überschritten hatte. Hr. **Savart** selbst meint ja, mit vollkommnen Instrumenten noch höhere Töne hervorzubringen, als er bereits hervorbrachte.

Auch wäre es nicht unmöglich, daſs der *Klang* der Töne, jenes räthselhafte Etwas, welches uns, bei gleicher Höhe, z. B. den Ton eines Waldhorns augenblicklich von dem einer Geige unterscheiden läſst, von Einfluſs wäre auf die Empfindlichkeit des Gehörorgans, gleichwie das Auge auch nicht von allen Farben gleich stark ergriffen wird. *P.*

nämlich nur eine Scheibe zu nehmen, sie mit einer hinlänglich grofsen Anzahl diametraler Furchen zu versehen, und durch Schläge, welche man gegen diese richtet, den Ton hervorbringen. Bringt man den schlagenden Körper sehr nahe an den Mittelpunkt der Scheibe, so erhält man einen sehr schwachen und unreinen Ton; nähert man ihn dagegen allmälig dem Umfang, so nimmt der Ton an Stärke zu, und erreicht der Körper das Ende der Furchen, so gelangt der Ton auf das Maximum seiner Reinheit und Stärke. Diefs Resultat steht übrigens mit Allem in Einklang, was man über die Intensität der Töne weifs.

Da die Zahl der Schläge, die ich mit dem 82 Centimeter im Durchmesser haltenden Rade bekam, schon sehr grofs war, und die Gränzen, welche man für die hörbaren Töne festgesetzt hatte, bedeutend überschritt, so war es nothwendig einerseits, ein Mittel zur genauen Messung der Umläufe des Rades zu haben, und andererseits sich zu versichern, dafs der dünne Körper, gegen den die Zähne schlugen, nicht an sich in schwingende Bewegung geriethe, vermöge welcher er z. B. die Zähne nur einen um den andern, oder einen um den dritten träfe.

Um die erste Schwierigkeit zu heben, könnte man an der Axe des Rades einen Zähler anbringen; allein diefs Mittel, von dem ich anfänglich Gebrauch machte, gestattet keine leichte Anwendung, sobald die Geschwindigkeit sehr grofs wird. Vorzüglicher schien es mir, die Zahl der Umläufe durch den Ton eines zweiten gezähnten Rades zu bestimmen, welches einen kleineren Durchmesser besafs und eine dreifsig- bis vierzigmal geringere Zahl von Zähnen, als das gröfsere Rad auf seinem Umfang trug. Da der Ton dieses zweiten Rades viel tiefer war, so konnte man ihn leicht mit dem Monochord in Einklang bringen, und die Zahl der erzeugten Schwingungen berechnen, aus der sich dann leicht die Zahl der Umläufe des Rades ergab.

Was die zweite Schwierigkeit betrifft, nämlich die

Voraussetzung, dafs der dünne Körper periodisch eine gewisse Anzahl von Zähnen überschlage, so kann man sie auf zwei verschiedene Weisen beseitigen. Das erste besteht darin, dafs man auf einer und derselben Axe mehrere gezähnte Räder anbringt, deren Durchmesser und Dicke gleich sind, deren Zähnezahl aber in einfachen Verhältnissen stehen, sich wie die entsprechenden Schwingungsmengen einiger Töne der Tonleiter verhalten, und, dafs man sieht, ob, bei gleichförmiger Umdrehungsgeschwindigkeit, der Accord, welchen man erhält, wirklich der ist, den man hervorzubringen beabsichtigte. Da vier Räder, die 200, 250, 300 und 400 Zähne trugen und folglich einen vollkommnen Accord geben mufsten, in der That diesen Accord gaben, so folgte natürlich daraus, dafs der dünne Körper, gegen den die Zähne schlugen, keinen derselben dabei übersprang, zumal da dieser sehr kurz mit den Fingern gehalten wurde; ein Umstand, welcher schon allein ein Schwingen desselben fast unmöglich macht.

Das zweite Verfahren, welches viel einfacher ist, besteht darin, dafs man, senkrecht gegen die Ebene des Rades, durch eine Röhre von etwas kleinem Durchmesser einen Luftstrom auf die Zähne des Rades treibt. Klar ist, dafs hiedurch ein analoger Effect, wie in der Sirene des Hrn. Cagniard Latour, hervorgebracht wird, d. h. dafs durch die Luft, die jedesmal, wenn eine der zwischen den Zähnen befindlichen Lücken vor die Mündung tritt, zur Röhre hinausströmt und periodisch gegen die äufsere Luft stöfst, ein Ton entstehen mufs. Der erhaltene Ton mufs folglich der nämliche seyn, wie der, welcher aus dem Stofs der Zähne gegen den dünnen Körper hervorgeht, sobald dieser keinen Zahn unberührt überspringt. Nun zeigt die Erfahrung, dafs man, bei gleichzeitiger Anwendung dieser beiden Verfahrungsarten, von einem wie vom andern genau denselben Ton bekommt. So wie hier das Spiel der Sirene ein Mittel zur Bestätigung meiner Versuche abgiebt, so liefern umgekehrt meine

Versuche die vollständigste Probe von der Genauigkeit der Theorie, welche Hr. Cagniard Latour von seinem sinnreich erdachten Instrument aufgestellt hat.

Die Frage über die Gränze, jenseits welcher die hohen Töne unwahrnehmbar sind, scheint natürlich mit der Bestimmung der mehr oder weniger langen Zeit verknüpft, während der die Schläge oder periodischen Stöfse sich wiederholen müssen, damit man die Empfindung eines anhaltenden und vergleichbaren Tones bekomme. In der That mufs eine Art von Abhängigkeit bestehen zwischen dem Grade von Empfindlichkeit, welcher uns das Hören von ungemein hohen Tönen gestattet, und demjenigen, welchen wir besitzen müssen, um Töne, die nur eine ungemein kurze Zeit dauern, wahrzunehmen, denn die hohen Töne, welche vergleichbar sind, müssen betrachtet werden als das Resultat einer Folge von Getösen oder Schallen, welche nur eine sehr kurze Zeit dauern, aber dennoch einzeln einen Eindruck auf das Gehörorgan machen.

Die neuen Mittel zur Tonerzeugung, von denen ich oben sprach, eignen sich ganz besonders zur Untersuchung der erwähnten Frage. Nehmen wir z. B. an, man habe ein Rad, mit tausend Zähnen besetzt, das sich in einer Secunde einmal umdrehe. Man zeichne den Ton auf und nehme von der Hälfte des Umfangs die Zähne fort. Klar ist, dafs der Ton dadurch nicht geändert wird, weil in einer der halben Secunden genau dieselbe Zahl von Schlägen geschieht, wie vor der Wegnahme der Zähne; nur wird auf den Ton eine Stille von einer halben Secunde folgen, wenn der Eindruck auf das Gehörorgan nicht länger dauert, als die Thätigkeit der Ursache, welche ihn hervorbrachte. Wirklich zeigt die Erfahrung, dafs die Sachen sich so verhalten, nämlich: dafs man, nach Fortnahme einer mehr oder weniger beträchtlichen Zahl von Zähnen, im Allgemeinen einen unterbrochenen Ton bekommt, welcher aber dieselbe Tonhöhe besitzt, wie wenn alle Zähne da sind.

Es handelt sich also darum, daſs man untersuche, wie viel Zähne man so fortnehmen könne, ohne daſs der Ton seine wesentlichen Eigenschaften verliere. Zu dem Ende verfertigte ich ein Rad, dem man nach Belieben alle Zähne nehmen und wieder geben konnte; auch richtete ich mehrere andere Apparate ein, die keine besondere Beschreibung verdienen, die aber alle zu demselben Zweck dienten, wie das Rad mit den beweglichen Zähnen. Mittelst dieser Vorrichtungen fand ich, daſs, wie schnell sich auch das Rad drehte, und wie groſs auch die Zahl der Zähne war, man sie doch alle bis auf zwei fortnehmen konnte, ohne daſs der Ton, bis zu dieser Gränze, seine Eigenschaften, d. h. seine Höhe, änderte, und daſs es, mit einiger Achtsamkeit, immer möglich war, den Einklang mit ihm auf einem Instrumente herzustellen.

Es folgt daraus: 1) daſs zwei einander folgende Stöſse oder Schläge hinreichend sind, einen vergleichbaren Ton zu bilden, und, daſs folglich vier einfache Schwingungen dasselbe Resultat geben; 2) daſs die Zeit, welche zwischen den beiden Schlägen verflieſst, den Grad der Höhe des Tons bedingt; zwei Schläge z. B., die in doppelt so groſser Zwischenzeit erfolgen, geben die untere Octave, geschehen sie aber in dreimal geringerer Zeit, geben sie die obere Quinte der Octave u. s. w.; 3) daſs die Dauer, welche ein Ton haben muſs, um gehört zu werden, alleinig von dem Zeitraum abhängt, der zwischen zwei diesen Ton hervorbringenden periodischen Schlägen vorhanden ist, folglich, daſs dieser Zeitraum desto kürzer ist, je höher der Ton ist.

Da wir nun oben gefunden haben, daſs 20000 einfache Schwingungen oder 10000 Schläge in der Secunde einen Ton geben, welchen das Ohr noch vergleichen kann, so folgt, daſs dieſs Organ noch alle Eigenthümlichkeiten einer Erscheinung, die nur ein Fünftausendstel einer Secunde dauert, wahrnehmen kann. Allein diese Folgerung, welche anfangs streng richtig erscheint, ist es nicht, weil

es geschehen könnte, dafs die Erschütterung des Zahns, welcher zuletzt geschlagen wurde, noch eine sehr kleine Zeit hindurch fortdauerte, nachdem die Ursache dieser Erschütterung schon zu wirken aufgehört hat. Indefs läfst sich annehmen, dafs diese Zeit ungemein klein sey, sobald die einander stofsenden Körper, wie im gegenwärtigen Fall, sehr unbeträchtliche Dimensionen, besonders in der Länge, besitzen.

Läfst man auf dem Umfang des Rades nur Einen Zahn stehen, so erzeugt der einzige Schlag, welchen man dann bei jedem Umlauf des Rades erhält, zwar immer noch einen Ton, welcher aber, was die Höhe oder Tiefe betrifft, keine Beziehung hat zu denen, welche man erhält, wenn man zwei oder mehrere Zähne stehen läfst. Er ist immer derselbe, wie grofs auch die Umdrehungsgeschwindigkeit seyn mag *); und man begreift, dafs dem so seyn mufs, weil er immer aus dem Ton zweier Körper gegen einander entspringt, und weil diese Körper in allen Fällen dieselben Dimensionen besitzen. Es ist nur zu bemerken, dafs, wenn das Rad mehr als 32 Umläufe in der Secunde macht, die periodische Widerkehr des Schlages auf den Zahn einen eigenthümlichen und aushaltenden Ton erzeugt, der desto höher ist, je beträchtlicher die Zahl der Umläufe ist.

Ein einziger Schlag erzeugt für sich einen Schall oder ein wahrnehmbares Geräusch, und da andererseits das Ohr, wie wir oben gesehen haben, Töne hören kann, welche aus etwa 24000 Schlägen in der Secunde entspringen, so folgt daraus, dafs ein Schall oder ein Geräusch, welches nur ein Vierundzwanzigtausendstel einer Secunde dauert, wahrnehmbar, übrigens aber nicht mehr vergleich-

*) Man sollte indefs meinen, dafs, wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit nur grofs genug wäre, damit der Zeitraum zwischen zwei Schlägen des einen Zahns gleich würde dem Zeitraum zwischen den Schlägen zweier Zähne, auch in beiden Fällen derselbe Ton entstehen müfste. *P.*

bar ist. Allein hier stellt sich, wie wir sogleich sehen werden, die Fehlerquelle ein, welche aus der Fortdauer der Bewegung nach dem Stofs entspringt. Indefs wenn auch diese Resultate unter diesem Gesichtspunkt noch Einiges zu wünschen übrig lassen, so kann man doch als wohl erwiesen annehmen, dafs ein Schall oder ein Geräusch, dessen Dauer nur einen sehr kleinen Bruchwerth der Secunde beträgt, wahrgenommen und seiner Tonhöhe nach bestimmt werden kann.

Es ist nothwendig, hier zu bemerken, dafs die Dauer der Erscheinung, welche die Empfindung des Tons erzeugt, sorgfältig von der Dauer dieser Empfindung unterschieden werden mufs. Man weifs nämlich, dafs der Eindruck auf ein Organ noch einige Zeit anhält, nachdem die Ursache dieses Eindrucks schon zu wirken aufgehört hat. Wenn man z. B. eine glühende Kohle im Kreise herumschwenkt, so weifs Jedermann, dafs man, wenn diefs mit hinreichender Geschwindigkeit geschieht, eine kreisrunde feurige Linie sieht. Es ist natürlich zu glauben, dafs das Beharren der Empfindung, welche hier, im Auge, diese Erscheinung hervorruft, sich auch bei dem Gehörorgane wiederfinde. Ich habe daher zu bestimmen gesucht, wie lange die Empfindung noch anhalte, nachdem die Ursache zu wirken aufgehört hat, und dazu schienen die gezähnten Räder ein leichtes Mittel darzubieten.

Gesetzt ein Rad drehe sich mit gleichförmiger und bekannter Geschwindigkeit, und man nehme ihm einen seiner Zähne; so ist klar, dafs dadurch eine Unterbrechung in dem Tone entstehen wird, sobald die Empfindung nicht noch nach beendigter Wirkung der erzeugenden Ursache anhält; und, wenn sie eine mehr oder weniger lange Zeit hindurch anhält, wird man sie messen können durch die Zahl der Zähne, welche man fortnehmen mufs, um die Unterbrechung wahrnehmbar zu machen. Ich habe zu verschiedenen Malen Versuche über diesen Gegenstand angestellt, und dadurch auch auf eine unzwei-

felhafte Weise ermittelt, dafs der Eindruck noch einige Zeit anhält, nachdem die erzeugende Ursache nicht mehr wirkt; allein bis jetzt ist es mir unmöglich gewesen, in dieser Beziehung zu genauen Bestimmungen zu gelangen, weil der Eindruck allmälig erlischt, und weil man, wenn er sehr schwach wird, nicht sagen kann, ob er noch besteht oder völlig verschwunden ist. Ueberdiefs schien es mir, dafs die Empfindlichkeit meines Gehörorgans nicht immer gleich war; denn es geschah mir mehrere Male, dafs ich, um die Unterbrechung wahrzunehmen, eine weit gröfsere Zahl von Zähnen fortnehmen mufste, als bei anderen Versuchen, die ich einige Stunden oder einige Tage vorher angestellt hatte. Ich habe auch bemerkt, dafs mehrere Personen, welche mich bei meinen Versuchen unterstützten, fast immer ein von dem meinigen verschiedenes Urtheil über die von uns gemeinschaftlich beobachtete Erscheinung fällten.

Es steht nicht zu bezweifeln, dafs, wenn ein Ton anhaltend seyn soll, der Eindruck eines jeden Schlages so lange mit einer gewissen Stärke beharren mufs, bis der Eindruck von dem folgenden Schlage geschehen ist; ohne diefs würde man nur getrennt das Geräusch von jedem einzelnen Schlage hören. Giebt man demnach einem Rade, das mit einer sehr kleinen Zahl von Zähnen besetzt ist, anfangs eine sehr langsame, und dann eine immer mehr und mehr beschleunigte Umdrehungsbewegung, so wird man anfänglich die Schläge gegen den dünnen Körper einzeln unterscheiden und keinen anhaltenden Ton beobachten; hierauf wird man zwar einen Ton wahrnehmen, welcher aber, wenn ich den Ausdruck gebrauchen darf, gehackt erscheint, und diefs rührt offenbar davon her, dafs das Ende des Eindrucks, welchen das Gehörorgan bei jedem Schlage empfängt, sich mit dem folgenden Eindruck zu verknüpfen anfängt. Endlich folgen die Schläge einander mit gröfserer Geschwindigkeit, der Ton wird sehr rein und sehr stark; allein diese Stärke nimmt ab, und

der Ton verschwindet sogar gänzlich, sobald die Umdrehungsgeschwindigkeit sehr grofs wird, ohne Zweifel, weil alsdann die Schläge nicht mehr rein genug ansprechen.

Mit einem Wort, es scheint unumgänglich, wenn wir die Empfindung eines vollen und anhaltenden Tons bekommen sollen, dafs die auf das Gehörorgan gemachten Eindrücke um eine gewisse Gröfse in einander greifen. Diefs ist wahrscheinlich die Ursache, wefshalb man den Durchmesser des Rades in dem Maafse vergröfsern mufs, als man höhere Töne erzielen will, weil man dadurch nur die Dauer des Eindrucks eines jedes Schlages verändert. Aus dem umgekehrten Grunde scheint es auch nicht zweifelhaft, dafs man tiefere Töne, als die aus 30 bis 32 einfachen Schwingungen in der Secunde erfolgenden, wahrnehmen würde, wenn man ein Mittel fände, Schläge hervorzubringen, deren Eindrücke länger als ein Sechzehntel der Secunde anhielten.

Ich schliefse mit der Bemerkung, dafs die Töne, welche sich mit gezähnten Rädern hervorbringen lassen, mit Vortheil angewandt werden können, um, bei vielen Maschinen, die Zahl der Umläufe der Axen zu bestimmen und sich von der Gleichförmigkeit ihrer Umdrehung zu überzeugen. Die Anwendung dieses Verfahrens ist so einfach, dafs ich es für überflüssig halte, darüber weiter in Detail einzugehen.

IX. *Ueber einige Eigenschaften der vom Lichte auf das Gesichtsorgan hervorgebrachten Eindrücke; von J. Plateau.*

(*Dissertation sur quelques propriétés des impressions produites par la lumière etc., par* J. Plateau *de Bruxelles. Liège* 1829.)

Jedermann weifs, dafs man, wenn eine glühende Kohle rasch im Dunkeln herumgeschwenkt wird, eine leuchtende Curve

Curve sieht, gleich als wenn die Kohle das Geleise ihrer Bahn in der Luft zurückgelassen hätte. Diese Thatsache beweist, dafs die Eindrücke des Lichts auf unser Auge eine gewisse Dauer besitzen, und noch nach Verschwindung des Gegenstandes, welcher sie erzeugte, einige Zeit hindurch beharren. Man kann sich übrigens direct von dieser Wahrheit überzeugen, wenn man ein im Sonnenschein liegendes Stück weifsen Papieres betrachtet, und nun schnell die Augen schliefst; man sieht dann das weifse Bild des Papiers noch eine sehr geraume Zeit.

Es ist der Gedanke natürlich, dafs diese Eindrücke an Dauer und Stärke verschieden sind, je nach der Stärke und der Farbe des Lichts, welches sie hervorbrachte. Daher ist es hier meine Absicht, die Eindrücke, welche von den verschiedenen Farben hervorgebracht werden, in Bezug auf ihre Dauer, ihre Stärke und ihre Wirkung auf einander zu untersuchen.

Nimmt man an, dafs unsere Kohle einen Kreis beschreibe, so ist es offenbar hinreichend, damit der ganze Kreis leuchtend erscheine, dafs die Kohle auf jeden Punkt ihrer Bahn genau in dem Moment zurückkehre, wo der Eindruck, den ihr vorhergehender Aufenthalt daselbst erzeugte, verschwindet. Nicht minder klar ist, dafs, wenn es gelänge der Kohle genau diese Geschwindigkeit zu geben, die Dauer eines ganzen Umlaufs gleich seyn würde der eines Eindrucks. Es scheint daraus zu folgen, dafs man, um die Dauer des Eindrucks, den ein kleiner Gegenstand auf unser Gesichtsorgan macht, zu messen, diesem Gegenstande nur eine Kreisbewegung zu ertheilen, und dieselbe allmälig so weit zu beschleunigen brauche, bis das scheinbare Geleise des Gegenstandes einen vollständigen Kreis bilde; die Dauer dieses Umlaufs, deren Bestimmung sich ohne Schwierigkeit aus der Zahl der in einer gegebenen Zeit beschriebenen Umläufe ergiebt, würde dann die Dauer des Eindrucks seyn.

Durch dieses Mittel eben suchte der Ritter d'Arcy

(*Mém. de l'Acad.* 1765.) die Dauer des von einer glühenden Kohle erzeugten Eindrucks zu bestimmen, und er fand sie $=8$ Terzien oder 0",133; auch hatte derselbe Physiker zur Absicht, ähnliche Versuche mit nichtleuchtenden, aber von starkem und verschiedenartig gefärbtem Lichte beleuchteten Gegenständen anzustellen. Thomas Young (*A Course of lectures on natural philosoph. T.* 1. *p.* 455.) behauptet, ohne indeſs einen Versuch anzuführen, daſs die Dauer der Lichteindrücke auf die Netzhaut gewöhnlich 0",01 bis 0",5 und mehr betrage; er sagt, diese Dauer scheine desto beträchtlicher zu seyn, je stärker das Licht sey, welches die Eindrücke erzeuge.

Ich versuchte die Dauer bei verschiedenartig gefärbten und vom gewöhnlichen Tageslicht beleuchteten Gegenständen durch das d'Arcy'sche Verfahren zu bestimmen; allein schon bei den ersten Schritten stieſs ich auf die folgenden Schwierigkeiten.

1) Die Eindrücke, wie sich auch natürlich voraussetzen läſst, verschwinden von dem Maximum ihrer Stärke ab nicht plötzlich, sondern allmälig, so daſs es unmöglich ist, den Augenblick zu bestimmen, wann sie vollständig erlöschen. Dieſs wird völlig durch die Erfahrung bestätigt. Man gebe einem Stücke weiſsen Papiers eine Kreisbewegung, jedoch keine so rasche, daſs ein vollständiger Kreis erscheint; das Papier scheint sich zu verlängern, so daſs es auf der von ihm beschriebenen Curve einen gröſseren Raum einnimmt, und das hintere Ende dieses verlängerten Bildes ist nicht scharf begränzt, wie es seyn müſste, wenn die Lichteindrücke plötzlich verlöschten, sondern flieſst allmälig mit dem Grund zusammen, auf welchem man es sieht *). Es folgt daraus, daſs wir der Hoffnung, genaue Resultate zu erhalten, entsagen müssen: wir können nur beiläufig die Zeit bestimmen, während

*) Am zweckmäſsigsten stellt man diesen Versuch mit dem weiterhin beschriebenen Instrumente und mit einem Stück Papier von der Form Fig. 11. Taf. III. an.

welcher die Eindrücke eine etwas merkliche Stärke behalten.

2) Aus dieser Schwierigkeit entspringt eine andere. Der Gegenstand, der sich im Kreise bewegt, trifft an jedem Punkte seines Laufs den vorhergehenden Eindruck beträchtlich geschwächt an; mithin wird ein jeder Punkt des Kreises eine fortdauernde Folge von starken und schwachen Lichtern darbieten. Daraus entspringt ein Zittern, eine Art von Vibration, welche das Auge ermüdet, und die genaue Bestimmung der dem Gegenstande zu gebenden Geschwindigkeit recht schwierig macht.

3) So wie eine gewisse Zeit erforderlich ist, damit ein einmal gebildeter Eindruck vollständig verschwinde, eben so bedarf derselbe auch einer gewissen Zeit zu seiner vollen Bildung. Daraus folgt, daſs der Gegenstand, welcher sich im Kreise bewegt, sehr wohl nur einen unvollkommnen Eindruck hervorbringen könnte, so daſs die Dauer dieses Eindrucks, wie sie von *einem* Umlauf gegeben wird, geringer wäre, als die Dauer eines vollständigen Eindrucks.

Ich habe versucht, den Einfluſs dieser drei Hauptschwierigkeiten möglichst zu verringern, und werde nun die dazu angewandten Mittel und die Verfahrungsweise beschreiben.

Das Instrument, dessen ich mich bediente, besteht, wie das von d'Arcy, aus einem System von verticalen Rädern, die so von Gewichten in Bewegung gesetzt werden, daſs das letzte Rad eine beträchtliche Geschwindigkeit erlangen kann, während die des Rades mit dem Gewichte nur sehr gering ist. Die Axe jenes Rades trägt einen Zeiger mit einer Pincette am Ende, bestimmt die Gegenstände zu halten. Durch Vermehrung oder Verminderung der Gewichte kann man dem Zeiger alle möglichen Grade von Geschwindigkeit ertheilen, und seine Bewegung, die in den ersten Augenblicken eine beschleunigte ist, wird nach einigen Minuten gleichförmig, weil

die Reibung und andere Widerstände mit der Geschwindigkeit wachsen, und endlich die von der Schwerkraft bewirkte Beschleunigung zerstören. Das Instrument war überdiefs, zur Regulirung seines Ganges, mit einem Windfang versehen, und der ganze Apparat wurde in der Höhe des Auges in einiger Entfernung dem Fenster gegenüber aufgestellt. Da das Ende des Zeigers einen Kreisumfang beschrieb, und alle wünschenswerthe Grade von Geschwindigkeit erlangen konnte, so befand sich der farbige Gegenstand unter den erforderlichen Bedingungen. Um die Dauer eines Umlaufs desselben zu bestimmen, brauchte man nur das Instrument eine bestimmte Zeit hindurch gehen zu lassen, und die Umläufe eines der ersteren Räder, dessen Geschwindigkeit nur unbedeutend war, zu zählen; aus der Zahl der Zähne auf den Rädern und Getrieben, ergab sich dann die Zahl der Umläufe des letzten Rades, und diese Zahl, durch die Zeit dividirt, war dann die Dauer *eines* Umlaufes.

Um die erste der genannten Schwierigkeiten möglichst zu beseitigen, stellte ich hinter dem Zeiger eine Pappscheibe auf, überzogen mit schwarzem Sammt, als der Substanz, die den möglichst dunkelsten Grund darbot, und folglich am besten geeignet war, die letzten Abstufungen der Eindrücke wieder zu geben.

Was die zweite Schwierigkeit betrifft, so wufste ich zur Verminderung ihres Einflusses kein anderes Mittel, als: jeden Versuch oftmals zu wiederholen und aus den verschiedenen Resultaten das Mittel zu nehmen. Bei diesem Verfahren hatte ich auch die Absicht, die aus dem Instrumente entspringenden Unregelmäfsigkeiten zu berichtigen.

Die dritte Schwierigkeit kann man vollständig heben, wenn man dem gefärbten Gegenstand eine beträchtliche Breite giebt. Allein dabei mufs bemerkt werden, dafs die Dauer eines Eindrucks dann nicht mehr gleich ist der eines Umlaufs, wie bei Anwendung eines kleinen Gegenstan-

des, wo man die Breite ohne merklichen Fehler vernachläfsigen kann. Offenbar mufs man hier von der Dauer eines Umlaufs die Zeit abziehen, welche zwischen den Durchgängen der beiden Enden des Gegenstandes durch einen Punkt im Kreise verfliefst; nähme der Gegenstand z. B. ein Viertel des Kreisumfangs ein, so würde die Dauer des Eindrucks gleich seyn drei Vierteln der Dauer eines Umlaufs. Diefs Verfahren hat, nach mir, zwei Vortheile. Erstlich bleibt der Gegenstand, ist er breiter, länger vor dem Auge und dadurch wird der Eindruck vollständig. Zweitens, wenn die Dauer eines Umlaufs gröfser ist als die eines Eindrucks, ist die Geschwindigkeit des Gegenstandes geringer, und die Aufeinanderfolge der starken und schwachen Lichter weniger rasch, wodurch das Auge weniger geblendet wird und mit gröfserer Sicherheit unterscheiden kann, wann mit der Erhöhung der Geschwindigkeit eingehalten werden mufs.

Zu meinen Versuchen bediente ich mich gefärbter Papierstreifen von der Form Fig. 11. Taf. III., begränzt durch zwei Kreisbogen, die ihre Mittelpunkte auf der Axe des Zeigers hatten, und durch zwei Radien, die einen rechten Winkel mit einander bildeten. Die Versuche wurden mit weifsem, gelbem, rothem und blauem Papier angestellt *), und gaben für die Dauer eines Eindrucks, in Sexagesimalsecunden, folgende Resultate:

	Weifs.	Gelb.	Roth.	Blau.
	0",34	0",36	0",33	0",31
	0 ,33	0 ,36	0 ,37	0 ,30
	0 ,35	0 ,36	0 ,37	0 ,34
	0 ,35	0 ,35	0 ,33	0 ,30
	0 ,38	0 ,36	0 ,35	0 ,34
	0 ,37	0 ,34	0 ,32	0 ,36
Mittel	0",35	0",35	0",34	0",32

*) Die Papiere waren gefärbt mit Gummigutt, Carmin und Berlinerblau. Dieselben Farben gebrauchte ich zu allen meinen Versuchen.

Das Erste, was beim Anblick dieser Resultate nicht entgehen kann, ist die große Verschiedenheit derselben von denen d'Arcy's. Eine glühende Kohle, im Dunkeln gesehen, scheint in der That eine stärkere Wirkung auf die Netzhaut ausüben zu müssen, als ein dem gemeinen Tageslicht ausgesetztes Stück weißen Papiers, und dennoch ist der Eindruck von jener nur 0'',13, der von diesem aber 0'',35! wie ist dieß zu erklären? Ich bin zu glauben geneigt, daß d'Arcy nicht Acht gab auf die allmälige Abnahme der Eindrücke, und daß er die Geschwindigkeit so weit vermehrte, bis er einen leuchtenden Ring von gleichförmigem Glanze erhielt; wirklich erwähnt er auch dieser Abnahme nicht, und er sagt nur an einer Stelle, daß der Ring in seiner ganzen *Gleichheit* erschienen sey. Vielleicht, daß die Kohle auch nur eine geringe Breite hatte, und deshalb nur einen unvollständigen Eindruck machte, dessen Dauer also kürzer als die eines vollständigen Eindrucks seyn mußte; vielleicht auch, daß die Empfindlichkeit der Augen im Dunkeln eine andere ist. Wie dem auch sey, so können doch die Resultate, welche wir erhielten, nur als Annäherungen betrachtet werden; sie sind, wie wir eben gesehen, mit zu vielen Fehlerquellen umgeben, und aus einer zu geringen Zahl von Versuchen abgeleitet, als daß sie ganz richtig seyn könnten. Sie zeigen indeß, daß das Weiß und das Gelb die dauerndsten Eindrücke hervorbringen, daß dann das Roth und endlich das Blau folgt. Jedoch sind die Unterschiede so gering, daß man ihnen kaum trauen darf, vor allem, wenn man erwägt, wie stark die einzelnen Resultate, die das Mittel gaben, von einander abweichen. Glücklicherweise werden wir bald neue Resultate sehen, die, wenigstens in Bezug auf die Rangordnung der Farben, die Wahrscheinlichkeit der vorliegenden erhöhen.

Die folgenden Versuche sind einer größeren Genauigkeit fähig und, wenn sie uns auch nicht zum Werthe der Dauer der Lichteindrücke führen, liefern sie uns doch

Angaben über die relative Stärke derselben und über das Gesetz, nach welchem die einmal gebildeten Eindrücke abnehmen.

Man theile eine Papierscheibe (Fig. 12. Taf. III.) in eine gewisse Anzahl gleicher Sectore, z. B. in 24, und schlage zwei concentrische Kreise, so dafs von jedem Sector ein krummliniges Trapez, wie *abcd* abgeschnitten wird. Zwölf dieser Trapeze streiche man mit irgend einer Farbe an, und die übrigen zwölf schwärze man, so dafs jede gefärbte Fläche sich zwischen zwei schwarzen befinde. Noch besser ist es, die letzteren Flächen auszuschneiden, und hinter der Scheibe ein mit schwarzem Sammt überzogenes Pappstück anzubringen. Befestigt man nun die Scheibe an das Instrument, so dafs ihr Mittelpunkt auf der Axe des letzten Rades liegt, so drehet sich der ringförmige Raum zwischen den beiden concentrischen Kreisen in sich selbst, und die gefärbten und dunklen Felder folgen einander mit Schnelligkeit. Bei unbeträchtlicher Geschwindigkeit gewahrt das Auge, welches sich vor dem Instrumente befindet, nur ein Zittern, eine rasche Folge von hellen und dunklen Lichtern. Vermehrt man aber diese Geschwindigkeit, so nimmt diese Verwirrung ab, und man gelangt endlich zu einem Punkt, wo ein gleichförmiger Farbenton erscheint. Alsdann zeigt sich der ganze Raum, welcher in schwarze und gefärbte Felder getheilt ist, vollkommen schlicht, und seine Farbe ist der gleich, welche aus einer Vermengung von Schwarz mit der Nüance der gefärbten Felder entstehen würde. Sind die schwarzen Felder ausgeschnitten, so erscheint die Scheibe durchsichtig, und Gegenstände, die man zwischen der Scheibe und dem schwarzen Sammt anbringt, sind wie durch einen gefärbten Schleier sichtbar.

Suchen wir, bevor wir weiter gehen, den Grund dieser Erscheinungen auf. Am natürlichsten bietet sich die folgende Erklärung dar. Wenn die Geschwindigkeit einen gewissen Grad erreicht hat, so ist die Zeit, welche

zwischen den einander folgenden Durchgängen zweier gefärbten Felder verfliefst, zu klein, als dafs der Eindruck, den das erste Feld erzeugte, schon merklich abgenommen haben sollte, wenn das zweite anlangt; die Eindrücke folgen einander ohne Unterbrechung und ohne Abnahme, und daher kann das Auge nur einen gleichförmigen Farbenton wahrnehmen. Allein, warum zieht sich dieser gleichförmige Farbenton in's Schwarze, wenn die Eindrücke nicht merklich geschwächt sind? Darum, weil jedes gefärbte Feld mit zu grofser Schnelligkeit vor dem Auge vorüber geht, um einen vollständigen Eindruck zu hinterlassen; der unvollständige Eindruck, welchen es erzeugt, verbleibt ohne merkliche Aenderung bis zur Ankunft des folgenden Feldes, und während dieses vorüber geht, erlischt der vorhergehende Eindruck und ein zweiter bildet sich, und so fort. Was die Durchsichtigkeit des gleichförmigen Farbentons betrifft, so erklärt auch sie sich leicht. Sind die schwarzen Felder ausgeschnitten, so wird ein Gegenstand, der sich hinter der Scheibe befindet, durch die vorübergehenden Oeffnungen und gefärbten Felder abwechselnd sichtbar und verdeckt. Er mufs also auf der Netzhaut eine Reihe von Eindrücken hervorbringen, welche, wenn die Geschwindigkeit beträchtlich ist, nur einen einzigen, aber unvollkommnen bilden, der sich mit dem der gefärbten Felder combinirt.

Unterwerfen wir jetzt die verschiedenen Farben diesem Versuche und suchen für jede derselben genau die Geschwindigkeit, welche zur Hervorbringung eines gleichförmigen Farbentons nöthig ist *). Diese Geschwindigkeiten sind sehr verschieden, wie es die Resultate der folgenden Tafel beweisen, welche ich bei Anwendung von

*) Ich verstehe hierunter die Geschwindigkeit, welche man erhält, wenn man das den Apparat in Bewegung setzende Gewicht stufenweis vermehrt, bis der Farbenton gleichförmig geworden ist, und dann genau bei diesem Punkt einhält.

Scheiben mit zwölf schwarzen und zwölf gefärbten Feldern erhielt. Sie drücken die Dauer eines Umlaufs aus;

	Weifs.	Gelb.	Roth.	Blau.
	0'',191	0'',201	0'',248	0'',323
	0 ,194	0 ,201	0 ,230	0 ,295
	0 ,198	0 ,202	0 ,227	0 ,264
	0 ,182	0 ,192	0 ,224	0 ,297
Mittel	0'',191	0'',199	0'',232	0'',295.

Diese Resultate sind, wie man sieht, die umgekehrten von den S. 309.; sehen wir, was sich aus ihnen folgern läfst. Da jede Scheibe 24 Felder enthielt, so ist klar, dafs man die Dauer eines Umlaufs nur durch 24 zu dividiren braucht, wenn man den Zeitraum zwischen den Durchgängen zweier auf einander folgender gefärbter Felder, oder, mit anderen Worten, die Zeit, während welcher ein Eindruck sich ohne merklichen Verlust erhält, haben will. Nun zeigt der Anblick obiger Mittelwerthe, dafs man hiedurch Zahlen erhält, die vom Weifsen zum Blauen hin zunehmen, und daraus folgt, dafs der Eindruck des Blauen länger ohne merkliche Abnahme beharrt als der des Rothen, dieser wieder länger als der des Gelben, und noch viel länger als der des Weifsen. Länger ohne merkliche Abnahme beharren, heifst aber offenbar dasselbe, als weniger rasch abnehmen. Folglich sind wir zu dem sonderbaren und mit dem auf S. 309. scheinbar im Widerspruch stehenden Resultat gekommen, dafs die Eindrücke mit einer ungleichen Schnelligkeit abnehmen, und dafs die Farben in dieser Beziehung folgendermafsen geordnet werden müssen:

Blau, Roth, Gelb, Weifs.

Der Eindruck des Blauen nimmt langsamer, der des Weifsen schneller ab.

Wenn aber der Eindruck des Blauen z. B. langsamer erlischt als der des Rothen, darf man daraus schliefsen, dafs die Gesammtdauer desselben länger als die des

letzteren sey, dafs demnach die Resultate auf S. 309. unrichtig seyen? Ich glaube es nicht. Das allmälige Verschwinden eines Eindrucks ist der Uebergang des Organs aus einem zufälligen in seinen normalen Zustand. Wenn unorganische Körper ähnliche Uebergänge darbieten, wie z. B. beim Erkalten, beim Zerstreuen der Elektricität in der Luft, so ist der Gang der Erscheinung im Allgemeinen um so langsamer, als die Körper sich weniger von ihrem normalen Zustand entfernen, während ihre gesammte Dauer um so unbeträchtlicher ist. Von zwei ungleich erwärmten Körpern z. B. erkaltet der weniger heifse langsamer, kommt aber doch in kürzerer Zeit als der andere auf die Temperatur der äufseren Umgebung zurück. Wie mir scheint, kann man der Analogie nach ein ähnliches Verhalten für die Abnahme der Lichteindrücke annehmen, und dann werden alle Resultate erklärlich und übereinstimmend. Nimmt man nämlich an, wofür wir weiterhin mehr als einen Beweis finden werden, dafs die Farben, in Bezug auf die Stärke der von ihnen erzeugten Eindrücke, in die Reihenfolge S. 309. gestellt werden müssen, vom Weifs, welches den stärksten Eindruck macht, bis zum Blau, welches den schwächsten erzeugt; dann folgt aus der obigen Analogie, dafs der Eindruck des Weifsen der dauerndste ist, aber mit der gröfsten Geschwindigkeit abnimmt, dafs der Eindruck des Gelben eine kürzere Dauer habe und auch weniger rasch abnehme; dafs in dieser Ordnung der Eindruck des Rothen dem des Gelben folge, und endlich, dafs der Eindruck des Blauen zugleich der kürzeste und der am langsamsten abnehmende ist. Diefs ist genau, was uns die Resultate auf S. 309. und S. 313. lehren *).

*) Nach den Resultaten auf S. 309. dauert zwar der Eindruck des Gelben eben so lang, als der des Weifsen; allein da wir bald zeigen werden, dafs das Weifs einen stärkeren Eindruck als das Gelb hervorbringt, so ist es höchst wahrscheinlich, dafs zahlreichere Versuche uns einen geringen Unterschied zwischen der Dauer beider Eindrücke gegeben haben würden.

Allein wir können weiter gehen. Das über die Eindrücke der verschiedenen Farben Gesagte läfst sich auf die verschiedenen Zustände eines und desselben Eindrucks, der im Verlöschen begriffen ist, anwenden. Im ersten Moment wird die Abnahme sehr rasch seyn, weil der Eindruck noch sehr stark ist; allein so wie er an Kraft verliert, wird auch die Abnahme verlangsamen. Dasselbe geschieht auch beim Erkalten der Körper, und wird, wie ich hoffe, für die Lichteindrücke vollends durch die nachstehenden Versuche aufser Zweifel gesetzt.

Man theile zwei Scheiben *A* und *B* (Fig. 13. Taf. III.) in abwechselnd weifse und schwarze Sectore, und gebe den weifsen Sectoren auf beiden Scheiben eine gleiche Breite, bringe sie aber in ungleicher Zahl an, so dafs die schwarzen Zwischenräume auf der einen Scheibe breiter als auf der andern sind. Man lasse nun die beiden Kreise genau mit der Geschwindigkeit drehen, welche zur Hervorbringung eines gleichförmigen Farbentons erforderlich ist, wo dann, wie man sich erinnern wird, die Dauer des Vorübergangs eines Sectors gleich ist der Zeit, während welcher der Eindruck sich ohne merklichen Verlust erhält. Da die schwarzen Sectore auf der Scheibe *A* breiter sind als auf der Scheibe *B*, so wird die Geschwindigkeit der ersteren gröfser als die der letzteren seyn müssen, damit die Schnelligkeit des Vorübergangs der Sectore die Breite derselben compensire; und diefs bestätigt auch die Erfahrung. Wenn aber die Scheibe *A* sich schneller als die Scheibe *B* dreht, so erzeugen die weifsen Sectore der ersten einen unvollkommneren und folglich schwächeren Eindruck im Auge als die zweiten, und diefs zeigt die Erfahrung dadurch, dafs der gleichförmige Farbenton der Scheibe *A* viel dunkler ist als der der Scheibe *B*. Man sieht, dafs wir uns durch dieses einfache Mittel zwei Eindrücke von gleicher Natur, d. h. aus gleicher Farbe entspringend, verschafft haben, die nur an Stärke verschieden sind, und an denen wir die Geschwin-

digkeit der Abnahme vergleichen können. Finden wir nun diese Geschwindigkeit ungleich, nämlich kleiner bei dem schwächeren Eindruck, so müssen wir daraus schliefsen, dafs ein und derselbe Eindruck rascher oder langsamer abnimmt, als er mehr oder weniger stark ist, und dafs folglich, beim Erlöschen eines Eindrucks, der Gang der Abnahme sich verzögert, in dem Maafse als der Eindruck seinem Ende nahe kommt.

Um die Geschwindigkeiten der Abnahme zu vergleichen, braucht man nur für jede unserer Scheiben die Zeit zu suchen, während welcher der Eindruck ohne merklichen Verlust bestanden hat, d. h. die Dauer des Vorübergangs eines Sectors (die Rechnung bietet keine Schwierigkeit dar, weil man die Breite der Sectore und die Dauer eines ganzen Umlaufs kennt). Ich habe diese Zeit in einigen Fällen bestimmt, und beständig gefunden, dafs dem Kreise, welcher den schwächeren Eindruck hervorbringt, eine längere Zeit, d. h. eine geringere Geschwindigkeit, der Abnahme entspricht. Wenn z. B. die schwarzen Sectore der Scheibe *A*, wie in der Figur 13., vier Mal so grofs wie die der Scheibe *B* sind, so verhält sich die Zeit, während welcher der Eindruck ohne merklichen Verlust andauert, bei der Scheibe *A* zu der bei der Scheibe *B* wie 1 zu 0,76.

Bei nachfolgendem Versuch ist das Resultat noch auffallender. Man theile zwei Scheiben *A* und *B* (Fig. 14. Taf. III.) in schwarze und weifse Sectore, und zwar jede Scheibe in eine gleiche Anzahl, gebe aber auf einer Scheibe den weifsen Sectoren gegen die schwarzen, und auf der andern Scheibe den schwarzen Sectoren gegen die weifsen eine geringere Breite. Man drehe nun nach einander beide Scheiben genau mit der Geschwindigkeit, welche zur Hervorbringung eines gleichförmigen Farbentons erforderlich ist, und messe in beiden Fällen die Dauer eines Umlaufs. Wir werden diese Zeiten stets einander

gleich finden, wie ungleich auch die Breite der schwarzen und weifsen Sectore ist.

Diese Thatsache liefert, wie mir scheint, einen recht überzeugenden Beweis von der Wahrheit des für die Abnahme der Eindrücke gefundenen Gesetzes. Denn erstlich folgt aus der Gleichheit der Geschwindigkeit beider Scheiben, dafs die weifsen Sectoren von *A*, welche viel schmäler als die von *B* sind, einen weit schwächeren Eindruck als diese hervorbringen, und diefs beweist auch der gleichförmige Farbenton, welcher bei der Scheibe *A* viel dunkler als bei der andern ist. Wir haben hier also zwei Eindrücke von gleicher Natur, aber ungleicher Stärke, deren Abnahme wir vergleichen können. Aus der Gleichheit der Geschwindigkeit beider Scheiben folgt ferner, dafs die schwarzen Sectoren von *A*, da sie breiter sind als die von *B*, eine längere Zeit als diese zu ihrem Vorübergange vor dem Auge gebrauchen, und daraus ergiebt sich nothwendig, dafs die Zeit, während welcher der Eindruck sich ohne merklichen Verlust erhält, bei der Scheibe *A* länger ist als bei der Scheibe *B*, oder, mit andern Worten, dafs ein schwacher Eindruck langsamer abnimmt als ein starker. Daraus folgt endlich unser Abnahmegesetz.

Durch Vervielfältigung solcher Versuche wird es wahrscheinlich gelingen, das Gesetz, nach dem die Eindrücke erlöschen, genau durch den Calcul zu bestimmen, und vielleicht findet man auch eine neue und strengere Methode zur Messung ihrer Gesammtdauer auf.

Wahrscheinlich gilt dieses Gesetz auch für die Eindrücke auf die übrigen Sinne, welche, wie alles glauben läfst, ebenfalls eine wahrnehmbare Dauer besitzen. So nimmt man an, dafs ein Ton aus einer Reihe zu dicht auf einander folgender Schläge bestehe, als dafs das Ohr die Zwischenzeiten unterscheiden könne, was mit andern Worten so viel sagen will, als ein jeder Stofs mache auf das Organ einen Eindruck, welcher bis zu dem, den der fol-

gende Stofs erzeugt, ohne merkliche Abnahme anhält; und daraus folgt offenbar, dafs die Eindrücke auf das Ohr, gleich wie die auf das Auge, länger dauern als die Ursache, welche dieselben erzeugt hat. Und wenn man erwägt, dafs der ganze Unterschied zwischen hohen und tiefen Tönen aus der gröfseren oder geringeren Geschwindigkeit entspringt, mit der die einzelnen Eindrücke, deren Gesammtheit den Ton ausmacht, einander folgen, so ergiebt sich daraus, dafs diese Eindrücke hinsichtlich ihrer Dauer besondere Eigenschaften besitzen müssen, deren Studium zu sonderbaren Resultaten führen könne *). Kehren wir indefs zu unserm Gegenstand zurück.

Um diese Arbeit über die Gesichtseindrücke in Bezug auf deren Dauer zu vervollständigen, mufs noch die Zeit bestimmt werden, welche zur vollen Hervorbringung eines Eindrucks erforderlich ist. Es mufs auch durch positivere Versuche festgestellt werden, dafs, je kräftiger ein Eindruck, desto gröfser auch die gesammte Dauer desselben ist. Endlich mufs man auch diese Dauer für eine grofse Zahl von Fällen messen, z. B. bei Farben, die von Sonnenlicht erleuchtet werden, bei selbstleuchtenden Körpern, z. B. bei glühender Kohle, verschiedenartigen Flammen u. s. w. Ich habe mich bisher mit diesen Untersuchungen nicht beschäftigen können.

Es bleibt mir noch übrig von den Fällen zu sprechen, in welchen sich die Wirkungen der Dauer der Lichteindrücke am häufigsten beobachten lassen, so wie von einigen recht sonderbaren Anwendungen, die man von ihnen gemacht hat.

[Der Verfasser stellt nun die Resultate seiner bisher mitgetheilten Untersuchungen nochmals zusammen und zählt dann einige der gewöhnlichsten optischen Täuschungen auf, worunter er auch des *Thaumatrops* erwähnt, von dem man bei Gelegenheit der Beschreibung des eben-

*) Von denen der vorhergehende Aufsatz bereits einige kennen gelehrt hat. *P.*

falls auf Augentäuschung beruhenden *Kaleidophons*, im Bd. 85. S. 480. dieser Annalen eine kurze Nachricht findet. Der Raumersparung wegen habe ich geglaubt diese Sätze fortlassen zu dürfen. *P.*]

In den *Philosophical Transactions f.* 1825 hat Hr. Roget eine sehr sonderbare optische Täuschung beschrieben, und erklärt *), welche in Folgendem besteht. Betrachtet man durch eine Reihe verticaler Oeffnungen, z. B. durch die Zwischenräume eines Gitters, das Rad eines auf dem Boden mit großer Geschwindigkeit dahinrollenden Wagens, so unterscheidet man nicht mehr die sich drehenden Speichen, sondern statt deren unbewegliche Curven auf der Fläche des Rades. Die Form dieser Curven sieht man in Fig. 15. Taf. III. Am günstigsten sind die Umstände, wenn das Rad stark beleuchtet ist, das Gitter aber dunkel bleibt.

Hrn. Roget's Erklärung von dieser Erscheinung ist nun folgende. Zuvörderst kann man annehmen, daſs die Stäbe des Gitters horizontal fortbewegt werden, und daſs das Rad sich um eine feste Axe drehe; die Resultate werden dadurch offenbar nicht geändert. Dann braucht man, der gröſseren Einfachheit wegen, nur *eine* Speiche und *eine* Oeffnung zu betrachten. Diese beiden Linien, von denen die eine sich um einen festen Punkt dreht, und die andere parallel mit sich selbst fortrückt, werden sich dem Anschein nach in einer Reihe von Punkten schneiden, deren Gesammtheit eine bestimmte Curve bildet. Wenn nun die Speiche stark beleuchtet und die Oeffnung in einer dunkeln Fläche ausgeschnitten ist, so wird jeder Durchschnittspunkt ein helles Bild auf der Netzhaut erzeugen, und die Folge dieser Bilder muſs den Anblick einer zusammenhängenden Curve gewähren, weil der Eindruck von dem ersten Bilde noch da ist, wenn der vom zweiten erzeugt wird. Die Gestalt der Curve wird von der

*) Eine Uebersetzung dieses Aufsatzes findet man in dies. Annal. Bd. 81. S. 93. *P.*

ursprünglichen Lage der Speiche und der Oeffnung abhängen, und deshalb werden, wenn mehrere Speichen und mehrere Oeffnungen da sind, gleichzeitig auch mehrere Curven gebildet. Sind die beiden Bewegungen gleichförmig, so müssen allemal, wenn die Speichen und Oeffnungen in dieselben relativen Lagen zurückkehren, sich auch dieselben Erscheinungen wiederholen; daher die Unbeweglichkeit dieser Curven. Es ist übrigens leicht, diese Curven geometrisch zu construiren und die Gleichungen für dieselben aufzusuchen; beides ist auch von Hrn. Roget geschehen.

Gehen wir jetzt zu einer anderen Täuschung über, die zwar gleicher Art, aber von weit allgemeineren Wirkungen ist. Ich hatte beobachtet, dafs wenn man ein, senkrecht auf seiner Ebene mit Zähnen versehenes Rad in schnelle Drehung versetzte, und das Auge in einiger Entfernung davon in die Ebene dieses Rades stellte, so dafs die Zähne der einen Hälfte durch die der anderen verdeckt wurden, man alsdann eine Reihe ganz unbeweglicher Zähne erblickte; ferner, dafs, wenn sich zwei Räder hinter einander mit beträchtlicher Geschwindigkeit, aber in entgegengesetzter Richtung um eine und dieselbe Axe drehten, es schiene, als sähe man ein Rad mit unbeweglichen Speichen; endlich, dafs das feststehende Bild aus Curven bestand, wenn die Räder sich um zwei verschiedene Axen drehten. Ich hatte diesen sonderbaren Erscheinungen wenig Aufmerksamkeit geschenkt; nachdem ich aber den Aufsatz des Hrn. Roget gelesen, wurde ich von ihrer Analogie mit den von diesem Physiker beobachteten so überrascht, dafs ich beschlofs sie näher zu untersuchen. Dadurch gelangte ich dann zum folgenden Resultate.

Denkt man sich zwei helle Curven in zwei parallelen Ebenen befindlich, und eine jede derselben mit einer beträchtlichen und gleichförmigen Geschwindigkeit um eine auf ihrer Ebene senkrecht stehende Axe gedreht, und

und zwar so, dafs die Geschwindigkeit der einen ein genaues Multiplum von der der andern ist, so wird das Auge, welches sich vor dem Systeme befindet, in der Mitte des Schleiers, welcher gewissermafsen durch die Bewegung beider Linien gebildet wird, das unbewegliche Bild einer dritten Curve erblicken, die dunkler ist als der Grund, auf welchem sie erscheint.

Dieses krummlinige Spectrum ist der Ort der scheinbaren Durchschnittspunkte der in Bewegung befindlichen Curven.

Die beweglichen Curven können aus dickem, weifsem Papier geschnitten seyn, und hinter dem ganzen System kann ein Stück geschwärzter Pappe aufgestellt werden.

Auf diese Weise kann man für das Auge die allerverschiedenartigsten Curven hervorbringen, deren Entstehung sich folgendermafsen erklärt. Es seyen AB und $A'B'$ (Fig. 16. Taf. III.) zwei successive Lagen der ersten Curve, CD und $C'D'$ zwei successive Lagen der zweiten, so dafs wenn beide Curven von ihren ersten Lagen ausgehen, sie gleichzeitig in ihren zweiten Lagen ankommen; endlich sey mrn die Linie der scheinbaren Durchschnittspunkte beider Curven auf dieser Bahn.

Da die beiden hellen Curven sich längs der ganzen Linie mrn schneiden, so kann ein jeder Punkt dieser Linie nur den Eindruck von der Curve, die dem Beobachter am nächsten liegt, in's Auge senden, während alle übrigen Punkte des krummlinigen Vierseits $mpnq$, da in ihnen die beiden beweglichen Linien nur nach einander anlangen, zwei successive Eindrücke in's Auge senden. Die Linie mrn, so wie die ganze Folge der Durchschnittspunkte, mufs demnach weniger hell als das ganze übrige Vierseit erscheinen. Da nun die Geschwindigkeit der einen Curve ein Multiplum von der der andern ist, so werden beide, nachdem die Curve mit geringerer Geschwindigkeit einen Umlauf gemacht hat, in ihre ursprüngliche Lage zurückkehren, und die Erscheinung wird sich

wiederholen. Es mufs also daraus ein festes Bild entstehen, welches so lange verweilt als die Bewegung der beiden Curven dauert. Uebrigens mufs diese Bewegung, wie einzusehen, so rasch seyn, dafs das Auge die sich drehenden Curven nicht unterscheiden kann.

Es folgt aus dieser Erklärung, dafs diese Erscheinung sich noch erzeugen wird, wenn die vordere Curve statt hell zu seyn, schwarz ist; denn diese schwarze Curve wird an allen Punkten der Durchschnittslinie das von der hellen Curve herkommende Licht auffangen, während alle übrigen Punkte die von letzterer Curve erzeugten Eindrücke in's Auge senden. Diefs wird auch von der Erfahrung vollkommen bestätigt; die festen Curven sind sogar deutlicher auf diesem Wege als auf dem ersten.

Die vordere Curve kann auch in einer schwarzen Fläche ausgeschnitten seyn, und wenn dann die hintere Curve beleuchtet ist, erscheint das feste Bild heller als der Grund, auf welchem es sich zeigt. Die Erscheinung mufs auf gleiche Weise wie die von Hrn. Roget beschriebene erklärt werden.

Wenn die Geschwindigkeit der einen Curve kein genaues Multiplum von der der andern ist, so kommen die beiden Curven, nachdem die langsamere einen Umlauf gemacht hat, nicht wieder in ihre ursprünglichen Lagen zurück, und da sich dadurch nach jedem dieser Umläufe eine neue Curve erzeugt, so sieht das Auge nicht das Bild einer festen Linie, sondern eine rasche Folge verschiedener Linien. Wenn indefs die gröfsere Geschwindigkeit nur sehr wenig von einem Multiplum der kleineren abweicht, so wird der Unterschied zwischen zwei einander folgenden Bilder sehr unbeträchtlich seyn, und das Auge nicht mehr eins von dem andern unterscheiden können; das Spectrum wird dann nach und nach seine Gestalt ändern, und in alle die Formen übergehen, welche aus einer Verschiedenheit der ursprünglichen Lagen entspringen können. Es ist keine der uninteressantesten

Eigenthümlichkeiten der Erscheinung, daſs wir hiedurch Uebergänge von Curven erhalten, die oft keine Aehnlichkeit mit einander haben; Uebergänge, die man nach Belieben verlangsamen kann, sobald die Einrichtung des Instruments es erlaubt, das Verhältniſs der Geschwindigkeiten um sehr kleine Unterschiede abzuändern *).

Kennt man die beweglichen Curven, das Verhältniſs ihrer Geschwindigkeiten, die Richtung einer jeden derselben, den scheinbaren Abstand der Bewegungsmittelpunkte, und die ursprünglichen Lagen der Curven, so ist die feste Curve völlig bestimmt und die Gleichung für dieselbe leicht aufzufinden. Es würde mich zu weit vom Gegenstande abführen, wenn ich hier den deshalb zu befolgenden Gang angeben wollte; ich werde daher nur beispielweise einige bekannte Curven aufführen, welche aus der Bewegung zweier durch ihre Drehpunkte gehenden Geraden entstehen.

1) Wenn die Geschwindigkeiten gleiche Richtung haben und im Verhältnisse 1:2 stehen, so ist die feste Curve eine Focale, welche ihren Scheitel im Drehpunkte der schnelleren Linie, und ihren Vielfachspunkt im Drehpunkt der andern hat. Diese Focale wird ein Kreis, durchzogen von einer geraden Linie, sobald die beiden beweglichen Geraden in ihren ursprünglichen Lagen einander decken.

2) Sind die Geschwindigkeiten gleich und von gleicher Richtung, so ist die feste Curve ein Kreis, der durch die beiden Drehpunkte geht.

3) Sind die Geschwindigkeiten gleich, aber von ungleicher Richtung, so ist das feste Bild eine Hyperbel, welche durch die beiden Drehpunkte geht.

*) Dieſs geschieht leicht, wenn man die Curven durch Rollen in Bewegung setzt, deren Durchmesser man um eine kleine Gröſse ändern kann, wenn man die Spannung der Schnur etwas ändert. Das Verhältniſs der Geschwindigkeiten kann dadurch so wenig wie man will vergröſsert oder verringert werden.

Man kann das feste Bild und eine der beweglichen Curven als gegeben annehmen; in welchem Falle man dann durch eine sehr einfache geometrische Construction die andere findet. Nichts hindert uns aber als feststehendes Bild irgend eine Figur zu nehmen, z. B. den Kopf eines Menschen, ein Wort u. s. w.; alsdann erhält man durch die besagte Construction eine ungestaltete Figur, die, wenn sie gleichzeitig mit der gegebenen Curve umgedreht wird, ein vollkommen regelmäſsiges Bild hervorbringt.

Hier hat man demnach eine Art ganz neuer Anamorphosen. Wenn diese vollständig gelingen sollen, muſs die miſsgestaltete Figur schwarz seyn und sich vor einer weiſsen Curve drehen, oder, wenn man sie weiſs nehmen will, muſs die letztere in einer schwarzen Fläche ausgeschnitten seyn. Im ersten Falle erhält man das regelmäſsige Bild schwarz auf einem weiſslichen Grunde, im letzteren weiſslich auf einem schwarzen Grunde.

Hier schlieſst sich meine Untersuchung über die Dauer der Eindrücke. Es bleibt mir jetzt noch übrig diese letzteren unter dem zweifachen Gesichtspunkt ihrer Stärke und ihrer Wirkung auf einander zu untersuchen.

Um die Eindrücke der verschiedenen Farben in Bezug auf ihre Stärke zu vergleichen, stellte ich folgende Betrachtungen an. Wenn ich eine Kreisscheibe in verschiedenartig gefärbte Sectore, z. B. in blaue und rothe, theile, und dieselbe in eine so schnelle Drehung versetze, daſs ein gleichförmiger Farbenton erscheint, so wird dieser desto mehr gegen eine der angewandten Farben hinneigen, als deren Eindruck stärker und die mit ihr bemalten Sectore breiter gegen die anderen sind. Wenn ich demnach das Breitenverhältniſs der Sectore so abändere, daſs ich einen gleichförmigen Farbenton bekomme, der das Mittel zwischen beiden Farben hält, so ist klar,

dafs alsdann die schmäleren Sectore derjenigen Farbe entsprechen, welche den stärksten Eindruck hervorbringt. Haben wir z. B. Blau und Roth angewandt, und sind wir, um ein möglichst reines Violett zu erhalten, gezwungen gewesen, die blauen Sectore breiter als die rothen zu machen, so folgt offenbar daraus, dafs das Blau, damit es in der Empfindung des Violetten eben so stark als das Rothe auf das Auge wirke, eine längere Zeit vor dem Auge vorüber gehen mufs.

Es scheint zuvörderst, dafs man, um das Breitenverhältnifs zwischen den Sectoren der beiden gegebenen Farben zu erhalten, nur die Methode anzuwenden brauche, welche Newton zur Bestimmung des Farbentons erdacht hat, der aus einem Gemenge der prismatischen Farben in gegebenen Verhältnissen entspringt (*Optic. Lib.* I. *part. II. propos.* 6.). Allein abgesehen davon, dafs Newton selbst dieselbe nicht für mathematisch richtig hält, ist leicht einzusehen, dafs sie, bei Anwendung von nur zwei Farben, zu sehr von der Wahrheit abweichenden Resultaten führt. Ich habe daher meine Zuflucht zu der Erfahrung genommen, mufs aber, bevor ich die Resultate aus einander setze, noch die folgenden Bemerkungen voranschicken.

1) Diese Resultate dürfen nicht so betrachtet werden, als gäben sie uns das Verhältnifs der Stärke zwischen den Eindrücken; sie lehren uns nur, dafs diese Farbe einen stärkeren Eindruck als jene mache.

2) der Stärkegrad der Farben hat hier einen sehr grofsen Einflufs. Wenn also Einer diese Versuche wiederholen wollte, würde er nur dann dieselben Breitenverhältnisse erhalten, wenn er genau eben so dunkle Farben wie ich anwendete. Ich habe mich übrigens hier, wie bei meinen Versuchen über die Dauer der Eindrücke, sehr intensiver Farben bedient, damit der Unterschied zwischen den Wirkungen der verschiedenen Farben möglichst in die Augen springend sey.

Jetzt zu meinen Resultaten:

1) Eine Kreisscheibe, getheilt in blaue und gelbe Sectore, gab mir einen Farbenton, der zu keiner dieser Farben vorwaltend hinneigte, sobald die blauen Sectore beinahe vier Mal so breit als die gelben waren.

2) Ein prächtiges Violett bekam ich, als ich Blau und Roth beinahe in demselben Verhältniſs anwandte, d. h. das Blau vier Mal breiter als das Roth nahm.

3) Endlich gaben Roth und Gelb sehr nahe in dem Verhältniſs fünf zu drei, ein Orange, welches genau in der Mitte zu liegen schien.

Diese Resultate machen es, wie man sieht, sehr wahrscheinlich, erstlich, daſs der Eindruck des Blauen schwächer als der des Gelben und Rothen ist, und zweitens, daſs der Eindruck des Rothen dem des Gelben nachsteht. Da es nun überdieſs erwiesen ist, daſs das Weiſs einen stärkeren Eindruck als alle andere Farben macht, so folgt, daſs die Hauptfarben, was die Stärke ihrer Eindrücke betrifft, in nachstehende Reihe zu bringen sind:

Weiſs, Gelb, Roth, Blau;

eine Reihe, welche mit der zusammenfällt, welche wir, aus andern Beobachtungen abgeleitet, schon S. 309. aufstellten.

Die Stelle, welche das Roth hier einnimmt, stimmt nicht mit der allgemein angenommenen Meinung, daſs diese Farbe die Augen am meisten angreife; allein es bedarf, wie mir scheint, nur der Bemerkung, daſs man die Ermüdung des Auges nicht nothwendig als abhängig von dem Stärkegrad der Empfindung betrachten dürfe: sind doch die stärksten Töne nicht immer die, welche das Ohr am meisten angreifen.

Die Ordnung, in welche hier die Farben gestellt sind, ist ausdrücklich von Newton angegeben (*Opt. Lib. I. pt.* 1. *prop.* 7.); er führt keinen Versuch an, leitete aber ohne Zweifel die Stärke der Wirkungen der Farben aus dem Anblick des Sonnenspectrums ab. Man

sieht, und es werden sich noch neue Beweise dafür darbieten, daſs seine Meinung vollkommen von der Erfahrung bestätigt wird.

Buffon, in seiner Abhandlung über die zufälligen Farben (*Mém. de l'Acad. des sciences* 1743), sagt, daſs das bläuliche Bild, welches durch das Gelb in seinem Auge hervorgebracht werde, ihm schwieriger zu erlöschen scheine als das vom Roth erzeugte grüne Bild. *Dieſs scheint zu beweisen*, setzt er hinzu, *was* Newton *vermuthet hat, daſs das Gelb von allen Farben die ist, welche unsere Augen am meisten angreiſt.* Er bemerkt überdieſs, daſs die zufällige Farbe, welche vom Blau entsteht, bei weitem nicht so lange anhalte als die beiden vorhergenannten.

Endlich habe ich noch andere Versuche angestellt, welche, auſser daſs sie die vorhergehenden Resultate bestätigen, mir nicht ohne eigenthümliches Interesse zu seyn scheinen, und vielleicht sonstige Anwendungen finden können.

Ich versuchte, unter welchem Gesichtswinkel jede der vier Farben, Weiſs, Gelb, Roth, Blau, aufhöre für meine Augen sichtbar zu seyn. Zu dem Ende bemalte ich kleine Papierscheiben von einem Centimeter mit den genannten Farben, befestigte sie an einer geschwärzten Tafel, die senkrecht im Freien aufgestellt war, und entfernte mich langsam so weit, bis der farbige Gegenstand mir nur als eine kleine, kaum wahrnehmbare Wolke mehr erschien, und einige Schritte weiter vollständig verschwand. Ich bezeichnete den Ort, wo ich mich alsdann befand, und maſs hierauf die Entfernung desselben von dem Gegenstande. Durch Rechnung fand ich dann den Winkel zwischen den Gesichtsstrahlen, die von meinem Auge zu den beiden Enden des Durchmessers der Scheibe gingen.

Ich habe wohl nicht nöthig zu bemerken, daſs, wenn eine Farbe unter einem kleineren Gesichtswinkel als eine andere sichtbar ist, oder, was dasselbe sagt, wenn ein

mit der ersteren Farbe bemalter Gegenstand in gröfserer Entfernung als ein gleicher mit der anderen bemalter Gegenstand gesehen werden kann, diefs davon abzuleiten ist, dafs die Netzhaut stärker von der ersten als von der letzten Farbe angegriffen wird. Beiläufig bemerkt, haben diese Versuche den Vorzug, dafs sie eine Vergleichung des Weifsen mit den übrigen Farben gestatten. Die Resultate in zwei Fällen waren folgende:

	Im Schatten.	Im Sonnenschein.
Weifs	18″	12″
Gelb	19	13
Roth	31	23
Blau	42	26

Man sieht, dafs die Farben auch hier die bereits gefundene Ordnung befolgen. Das Weifs ist unter dem kleinsten Gesichtswinkel sichtbar, d. h. wirkt am mächtigsten auf die Netzhaut; dann kommt das Gelb, darauf das Roth und endlich das Blau. Man sieht auch, was man erwarten konnte, dafs die Gesichtswinkel im Sonnenschein kleiner als im Schatten sind.

Die bisher aus einander gesetzten Resultate, verbunden mit den übrigen vorhin beigebrachten Beweisen, stellen die Ordnung der vier Hauptfarben, was die Stärke ihrer Wirkung auf die Netzhaut betrifft, auf eine, wie mir scheint, unzweifelhafte Weise fest. Ich bedaure nur, bis jetzt nicht auch die übrigen Farben des Sonnenspectrums denselben Proben haben unterwerfen zu können.

Gehen wir jetzt zur gegenseitigen Wirkung der Eindrücke über. Wie bekannt, brachte Newton Weifs hervor, indem er die Eindrücke der verschiedenen Farben, welche das Prisma liefert, schnell auf einander folgen liefs (*Opt. libr.* 1. *part.* 2. *prop.* 5.); man weifs aber auch, dafs das Weifs, welches man beim schnellen

Rotiren einer mit den sieben Farben des Sonnenspectrums bemalten Scheibe erhält, sehr unvollkommen, d. h. immer mehr oder weniger grau ist.

Zu diesen bekannten Thatsachen werde ich eine Reihe von Beobachtungen hinzufügen, welche ich bei Gelegenheit meiner Versuche über die relative Stärke der Eindrücke gemacht habe, und welche mir nicht ohne Interesse scheint. Man wird sehen, daſs die Wirkung der Eindrücke auf einander einige ziemlich sonderbare Erscheinungen hervorbringt, ganz andere, als man scheint erwarten zu dürfen.

Versetzt man eine Scheibe, die in Sectore von zwei verschiedenen Farben getheilt ist, in eine Drehung, die noch nicht so groſs ist, um einen gleichförmigen Farbenton hervorzubringen, so gewahrt man bald, inmitten des aus der Folge der Eindrücke entstehenden Flimmerns, sehr lebhafte Farben, die verschieden sind von den auf der Scheibe befindlichen Farben und von deren Mischung. Sind z. B. Gelb und Blau die in Bewegung gesetzten Farben, so unterscheidet man sehr hervortretende Nüancen von lebhaftem Weiſs und von Orange; sind es dagegen Gelb und Roth, so ist die fremde Nüance ein sehr schönes Grün. Zum völligen Gelingen dieser Versuche sind mehrere Umstände erforderlich. Erstlich ist die Geschwindigkeit nicht gleichgültig; man erhält die zweckmäſsigste, wenn man sie anfangs sehr klein nimmt, und dann stufenweise vergröſsert. Dann muſs das Auge sich vor dem Mittelpunkt der Scheibe befinden. Endlich müssen die Farben mehr oder weniger gesättigt seyn, je nach dem fremden Farbenton, welchen man hervorbringen will. Sollen z. B. Blau und Gelb ein schönes Weiſs geben, muſs das Blau sehr intensiv seyn, und die Breite der mit ihm bemalten Sectore 5 bis 6 Mal gröſser als die der gelben Sectore; sollen sie dagegen ein schönes Orange geben, muſs das Gelb intensiver und das Blau ein wenig blaſs seyn. Gelb und Roth geben nur dann eine schöne grüne Farbe,

wenn sie beide intensiv sind u. s. w. Das sonderbarste bei diesen Erscheinungen ist aber die Entstehung des Weifsen; denn dieses Weifs ähnelt durchaus nicht dem graulichen Weifs, welches man durch schnelle Umdrehung einer mit den sieben Hauptfarben bemalten Scheibe bekommt; es ist vielmehr sehr lebhaft.

Um die genannten Erscheinungen hervorzurufen, haben wir unseren Scheiben nur eine geringe Geschwindigkeit gegeben; drehen wir sie jetzt so rasch, dafs sie einen gleichförmigen Farbenton liefern. Nun zeigt sich eine andere Thatsache, nämlich die, dafs die hiedurch bewirkte Combination der Eindrücke beider Farben bei weiten nicht immer denselben Farbenton hervorbringt, wie das materielle Gemenge der beiden angewandten Farben. Macht man in zweckmäfsigem Verhältnifs ein Gemenge von Gummigutt und Berlinerblau, und bemalt damit ein weifses Papier, so bekommt man ein schönes Grün. Theilt man aber eine Scheibe in Sectore, und bemalt die einen mit Gummigutt, die anderen mit Berlinerblau, trägt beide Farben recht stark auf, und giebt den Sectoren ein solches Breitenverhältnifs, dafs in der resultirenden Farbe weder das Blau noch das Gelb vorherrschen würde, so wird die gleichförmige Farbe, welche bei schneller Umdrehung der Scheibe entsteht, vollkommen grau seyn, ohne den mindesten Stich in's Grüne. Nur bei Anwendung eines blassen Blaues gelingt es, diesem Grau einen schwachen Stich in's Grüne zu geben, und ohne Zweifel ist es ein solches Blau gewesen, dessen sich d'Arcy bediente, als er suchte, was das Resultat der Umdrehung einer gelb und blau bemalten Scheibe seyn würde; denn er behauptet Grün bekommen zu haben. Die Combination der Eindrücke des Gelben und Rothen, oder des Rothen und Blauen bietet keine analogen Erscheinungen dar, d. h. sie giebt beinahe dieselbe Farbe wie das materielle Gemenge der beiden Pigmente. So erhält man im ersten Fall Orange, und im zweiten Violett, und diefs letztere ist

sogar lebhafter als das, welches ein mit dem Gemenge von Roth und Blau bemaltes Papier darbietet.

Als ich suchte, welchen Einfluſs der Grad der Dunkelheit einer Farbe auf die Stärke des von ihr gemachten Eindrucks haben könnte, wurde ich zu der Beobachtung einer dritten Thatsache geführt, zu der, daſs es für die meisten Farben eine gewisse Abstufung zwischen dem Dunklen und Blassen giebt, bei welcher sie, in dem Gemenge von Eindrücken, das Maximum des Einflusses ausüben. Gesetzt man habe eine Scheibe in rothe und blaue Sectore getheilt, auf die Weise, wie es Fig. 17. Taf. III. zeigt, d. h. den rothen Sectoren eine gleichförmige Farbe gegeben, den blauen aber eine von dem Mittelpunkt aus gegen den Umfang hin stufenweise immer dunkler werdende *). Wenn man diese Scheibe mit einer hinreichenden Schnelligkeit dreht, erblickt das Auge nur concentrische violette Zonen; allein von der Mitte aus sieht man den Einfluſs des Blau immer gröſser und gröſser werden, bis zu einer gewissen Zone, von welcher ab derselbe wieder nach dem Umfang hin abnimmt. Wenn demnach diese mittlere Zone ein reines Violett darbietet, zeigen alle übrigen, sowohl nach der Mitte, wie nach dem Umfange hin, ein sich immer mehr und mehr in's Rothe ziehende Violett. Die blaue Farbe, welche dieser mittleren Zone entspricht, erzeugt also einen Eindruck, welcher, bei seiner Combination mit dem des Rothen, einen gröſseren Einfluſs hat als die bläſseren oder dunkleren Farben. Sonderbar ist es, daſs gerade dieſs Blau zu den blassen gehört; es ist die Farbe des Himmels an seinen dunkelsten Stellen.

Das Roth zeigt eine durchaus ähnliche Erscheinung, und seine *Maximum-Tinte* ist verhältniſsmäſsig eben so blaſs wie die des Blau. Das Gelb scheint eine Ausnahme

*) Die Querlinien in den blauen Sectoren der genannten Figur scheiden die verschiedenen Abstufungen des Blau's, welche durch die Buchstaben *a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *g* bezeichnet sind; *a* ist das blässeste, *g* das dunkelste Blau.

zu machen; es wirkt um so stärker auf die anderen Eindrücke als es intensiver ist.

Ich habe nur das Gelb, Roth und Blau diesen Versuchen unterworfen; es ist aber wahrscheinlich, dafs alle übrigen Farben, die aus der Vermengung dieser entstehen können, analoge Resultate geben. Auch glaube ich, dafs das Grün eine *Maximum-Tinte* habe, da man es aus Gelb und Blau zusammensetzen kann, und das Blau eine solche Tinte besitzt.

Sobald eine Farbe ihre *Maximum-Tinte* in Bezug auf eine andere Farbe erreicht hat, so behält diese Farbe das Maximum ihres Einflusses, wie dunkel auch die andere Farbe sey; wenigstens hat mir dieses die geringe Zahl von Versuchen gezeigt, die ich hierüber angestellt habe. So behält dasjenige Blau, welches das Maximum in Bezug auf ein gewisses Roth besitzt, dieses Uebergewicht gegen jedes dunklere oder hellere Roth. Diefs ist leicht nachzuweisen, wenn man, für jedes Farbenpaar, mehrere Scheiben auf ähnliche Weise wie Fig. 17. bemalt, jedoch so, dafs man die abgestuften Sectoren auf allen Scheiben einander völlig gleich macht, die Sectoren aber, welche, wie in der erwähnten Figur die rothen, einen gleichförmigen Farbenton erhalten, auf jeder Scheibe hinsichtlich der Intensität der Farbe verschieden. Setzt man diese Scheiben in Bewegung, so sieht man, dafs die Zone, welche dem Maximum entspricht, auf jeder Scheibe denselben Platz einnimmt.

Endlich hätte ich noch zu untersuchen, ob die Maximum-Tinte einer Farbe in Bezug auf eine andere immer dieselbe bleibe, von welcher Natur auch letztere sey, z. B., ob die Tinte des Rothen, welche das Maximum gegen das Blau besitzt, auch gegen das Gelb, Grün u. s. w. am kräftigsten wirke. Soviel kann ich wenigstens sagen, dafs das Blau diese Eigenschaft gegen das Roth und gegen das Gelb besitzt.

X. *Ueber das Nordlicht vom* 19. *und* 20. *December* 1829; *von H. W. Dove.*

Seitdem man durch Vergleichung der Höhenwinkel, unter welchen der Scheitel des Bogens des Nordlichts an verschiedenen Orten zu derselben Zeit am Himmel erscheint, die Entfernung dieses Meteors von der Oberfläche der Erde zu bestimmen gesucht hat, ist die Ansicht, dafs es, obgleich der Atmosphäre angehörig, wie Biot durch die Bemerkung bewiesen hat, dafs es an der Axendrehung der Erde Theil nimmt, doch vorzugsweise in den höchsten Regionen derselben sich bilde, ziemlich allgemein angenommen worden. Cavendish Bestimmung der Höhe eines im Jahr 1790 in England gesehenen Bogens gab eine Entfernung von 50 bis 70 geographische Meilen, und noch kürzlich hat Dalton *) zu beweisen gesucht, dafs das am 29. März 1826 in England beobachtete wenigstens 100 Meilen in senkrechtem Abstand entfernt gewesen sey. Bei dem allgemeinen Interesse, welches die magnetischen Erscheinungen der Erde jetzt gefunden haben, mufs jeder neue Gesichtspunkt willkommen seyn, unter welchem eine der verwickelsten derselben betrachtet wird. Einen solchen hat über die Höhe und Natur des Nordlichts Farquharson in zwei in den *Philosophical Transactions* von 1829 **) und 1830 ***) befindlichen Abhandlungen geltend gemacht, von welchen

*) *On the height of the Aurora borealis above the surface of the earth, particularly one seen on the 29th of March* 1826 *Ph. Tr.* 1828, *p.* 291.

**) *On a definite arrangement and order of the appearance and progrefs of the Aurora borealis; and on its height above the surface of the earth. ibid.* 1829, *p.* 103

***) *Experiments on the influence of the Aurora borealis on the magnetic needle. ibid.* 1830, *p.* 97

die letztere Beobachtungen über den Einfluſs des Nordlichts auf die Magnetnadel enthält, welche sich unmittelbar an die durch Hrn. v. Humboldt in Deutschland und Ruſsland veranlaſsten gleichzeitigen Beobachtungen anschlieſsen, deren Resultate im 7. Hefte dieses Jahrganges der Annalen mitgetheilt worden sind.

Unter den Tagen, an welchen Störungen der regelmäſsigen täglichen Veränderung der magnetischen Abweichung sich zeigten, waren die Beobachtungen am 19. und 20. Decemb. 1829 die auffallendsten. Das fortwährende Hin- und Herschwanken der Nadel bildete einen so bestimmten Gegensatz zu den ruhigen Bewegungen derselben im October, daſs diese Tage die geeignetsten schienen, durch graphische Nebeneinanderstellung den Unterschied zwischen Störung und regelmäſsiger Bewegung anschaulich zu machen. An keinem der Beobachtungsorte war ein Nordlicht bemerkt worden, und es blieb daher unentschieden, ob der fast überall bedeckte Himmel es wahrzunehmen verhindert habe, oder ob die sich plötzlich über Europa verbreitende Kälte mit den Bewegungen der Nadel zusammenhinge.

Dieser Zweifel ist nun in sofern beseitigt, daſs wenn auch der Zusammenhang jener Witterungserscheinungen mit den Bewegungen der Nadel dadurch nicht widerlegt wird, doch die in Berlin, Freiberg, Petersburg, Casan, Nicolajew wahrgenommenen plötzlichen Aenderungen der Abweichung zugleich als leuchtendes Phänomen, als Nordlicht sich in Alford in Aberdeenshire unter 57° 15′ N. Br. äuſserten. Ich entlehne aus dem Beobachtungsjournale folgende Notiz.

»19. Dec. 10½ Uhr Abends. Bar. 29,7, Therm. 30. Um halb zwölf klärte sich ein schwerer niedriger Nebel auf und lieſs ein sehr glänzendes Nordlicht sehn. Ueber dichten Wolken im Nord ein Bogen glänzender Strahlenbüschel ungefähr 25° hoch, darüber ein breiter Streifen hellen Himmels von West nach Ost. Ueber mir lie-

fsen zerrissene Wolken theilweise einen kleinen Nordlichtsbogen von W. nach O. in der Ebene der magnetischen Neigung sehen, und einige von Nord her sich dem Zenith nähernde Strahlenbündel südlich; von diesen ein anderer von W. nach O. gehender Streifen hellen Himmels und nebliges Nordlicht über dichten Wolken am Südhorizont. Die Nadel auf der Stahlspitze, von welcher sie bei Intensitätsbestimmungen herabgenommen und an einem Seidenfaden aufgehängt wurde, zeigte 36′ 20″ O., bald nachher 33′, von einem willkührlichen Anfangspunkte an gerechnet. Intensität 50 Schwingungen in 226″,25, Stand der Nadel nach der Beobachtung 14′ O.

12 Uhr. Ein anderer Bogen kam in die Ebene der Neigung, der übrige Theil des Nordlichts zeigte ziemlich dieselben Erscheinungen wie vorher. Die Nadel zeigte 22′ O., Intensität 50 Schwingungen in 225″,5, Thermometer 30°, nachher die Abweichung ungeändert. Anhaltend schwacher Westwind.

20. December. Von 8½ bis 11 Uhr Abends ein sehr glänzendes Nordlicht mit abwechselndem Dunkler- und Hellerwerden über einer dichten ruhig bleibenden Wolke, welche an die Gipfel der nördlichen Hügel sich anschlofs. Das Nordlicht ging nie höher als 20°. Der übrige Himmel durchaus wolkenlos, anhaltender leiser West, Thermometer 25°, die Nadel nicht afficirt.

22. December. Ich habe diesen Tag von Hrn. James Paull, Prediger in *Tullynefsle*, erfahren, dafs er am 20. December um 9¼ Uhr Abends das Nordlicht sehr glänzend nach dem Zenith sah, in seinem Hause 2 Meilen nördlich vom Ort.

Hrn. Paull's Beobachtung am Abend des 20. December, zusammengehalten mit der meinigen, scheint mir in mehrfacher Beziehung wichtig. Dasselbe Nordlicht, welches ich hier unter einem Winkel, der nie gröfser als 20° war, sah, erschien ihm in seiner Wohnung in Tullynefsle nahe dem Zenith. Nun ist diese aber ein

wenig östlich in gerader Entfernung 2 Meilen nördlich von dem Orte in einem schmalen Seitenthale, welches nördlich in eine Hügelreihe hineingeht, deren nächste Gipfel etwa in der Richtung vom magnetischen Nord 2 Meilen von hier entfernt sind. An diese Gipfel schlossen sich eben die Wolken an, auf deren Region sich den ganzen Abend das Nordlicht beschränkte. Eine über sie durch magnetisch Ost und West geführte Linie mag nahe über Hrn. Paull's Station gehn. Die Höhe dieses Nordlichts über derselben kann also an seinen oberen Grenzen nicht über 4000 Fufs betragen haben.

Bleibt noch ein Zweifel über die Höhe der Region, welche das Meteor einnimmt: diese Beobachtung ist entscheidend.«

Betrachten wir zunächst die Einwirkung des Nordlichts auf die Magnetnadel, so finden wir, dafs sie sich in Alford von 10½ Uhr an zuerst westlich um 22° bewegt, und dann bis 12 Uhr 8′ zurückgeht, also im Ganzen eine Bewegung nach West.

Um dieselbe Zeit (den Zeitunterschied zwischen Berlin und Alford zu einer Stunde angenommen) werden die Nadeln in Berlin, Freiberg und Petersburg auf das Heftigste bewegt. Schon von 5 Uhr Ab. an geht die Nadel in Berlin bis 1 Uhr Morg. ununterbrochen nach Ost, also entgegengesetzt der Bewegung in Alford, und zwar um 26′ 7″ im Bogen. Dabei sind die Schwingungen so stark, dafs um 6 Uhr und 12 Uhr kein Mittel daraus genommen werden konnte. In Freiberg finden wir eine ganz analoge Erscheinung; die durch einige rückgängige, in den kürzeren Zeitintervallen schärfer hervortretende Schwankungen unterbrochene Bewegung nach West beträgt hier 25′29″. Eben so entschieden östlich mit ähnlichen Schwankungen ist die Bewegung um dieselbe Zeit in Petersburg; zwischen 7 und 8 Uhr Berliner Zeit, zu welcher Stunde wegen der starken Oscillationen in Berlin nicht beobachtet werden konnte, betrug sie 36″ 22″; innerhalb des betrach-

trachteten Zeitabschnittes aber 25′ 30″. Sehr auffallend contrastiren damit die sehr geringen Declinationsänderungen in Kasan und Nicolajew, in denen sich weder eine bestimmte Bewegung nach Ost noch nach West erkennen läſst. Nach jener gröſsten östlichen Abweichung bewegen sich die Nadeln in Berlin, Freiberg und Petersburg noch rascher nach West zurück, und an dieser rückgängigen Bewegung nehmen die Nadeln von Kasan und Nicolajew ebenfalls Theil. Sie beträgt in ihrem Maximum bis 7 Uhr Morgens

in Petersburg	45′	45″
- Berlin	36	44
- Freiberg	34	47
- Kasan	19	5
- Nicolajew	14	21

Bei dem am 5. Mai in Petersburg beobachteten Nordlicht waren die gleichzeitigen Veränderungen innerhalb 4 Stunden

in Petersburg	19′	45″
- Kasan	16	58
- Nicolajew	11	52
- Freiberg	11	36

also in Kasan entschieden gröſser als in Nicolajew und Freiberg, am 19. December hingegen in Berlin und Freiberg viel bedeutender als in Kasan und Nicolajew.

Denken wir uns Petersburg als Mittelpunkt concentrischer Kreise, so wird der durch Kasan gehende kleiner seyn, als die durch Nicolajew und Freiberg gehenden, welche von Petersburg gleich weit entfernt sind.

Es scheint also hier, als wenn die Wirkung des Nordlichts auf die Nadel mit der Entfernung von dem Punkte, wo es beobachtet wurde, abnimmt.

Denken wir uns Alford als Mittelpunkt, so würde Berlin und Freiberg auf dem kleinsten Kreise liegen, Petersburg auf einem etwas gröſseren, Kasan auf dem gröſsten, welcher sich nicht viel von dem durch Nicolajew

gehenden unterscheidet. Hiernach müfste die Wirkung in folgender Ordnung abnehmen: Berlin, Freiberg, Petersburg, Nicolajew, Kasan. Aber wir finden zu gleicher Zeit, dafs das im Norden von Alford und in seinem Zenith leuchtende Nordlicht die westliche Abweichung der Nadel in Alford vermehrt, während sich die Nadeln von Petersburg, Berlin und Freiberg entschieden östlich bewegen. Die Annahme, dafs das Nordlicht auf die Nadel eines Ortes eine entgegengesetzte Polarität äufsere, als auf die Nadeln anderer Orte, ist sehr unwahrscheinlich. Viel natürlicher scheint es, das Centrum der Wirkung nordöstlich von Alford aufzunehmen, wodurch die Bewegung in Alford einfach abgeleitet ist, und die gesteigerte Wirkung in Petersburg und Kasan sich leicht ergiebt.

Das Nordlicht am 20. December afficirte die Nadel in Alford nicht. Die Höhenbestimmung macht es wahrscheinlich, dafs es eine durchaus locale Erscheinung war: auch in Berlin, Freiberg, Petersburg, Kasan und Nicolajew haben die den Morgen dieses Tages noch stark bewegten Nadeln sich vollkommen beruhigt, das Thermometer fällt aber diese Nacht in Kasan von —6 auf —22° R, und in Berlin schneit es ohne Aufhören.

Es scheinen mir aus diesen Betrachtungen einige für das Verständnifs dieser Erscheinung nicht unwichtige Thatsachen zu folgen.

1) Die Störungen der Declination durch Nordlichter treten gleichzeitig in sehr bedeutenden Entfernungen hervor.
2) Die Gröfse dieser Wirkung nimmt von einem Orte wie von einem Centrum mit der Entfernung ab, und ist nicht eine Function der geographischen Breite allein. Wir sind also anzunehmen berechtigt, dafs selbst diese grofsartigen Störungen doch in gewissem Sinne local, bald hier, bald dort in ihrer gröfsten Wirkung hervortreten, wie ich es früher für die kleineren Störungen zu erweisen gesucht

habe, welche als Unterschiede der Elongation der täglichen Oscillation sich bemerklich machen.

3) Es giebt Nordlichter, welche (bei unbedeutender Höhe) weder an dem Orte selbst, wo sie beobachtet wurden, noch an irgend einem andern Orte auf die Declination einen Einfluſs haben.

4) Die Wirkung des Nordlichtes war bei diesen Beobachtungen repellirend auf die Nordenden der Nadel.

Zu der Ansicht, daſs das Nordlicht ein ziemlich lo- ales Phänomen sey, wofür manches in den bisherigen Jntersuchungen zu sprechen scheint, ist nun auch Far- u harson auf dem Wege mannigfaltiger Beobachtungen ekommen. Ich glaube daher die Vorstellung, die er ich darüber gebildet hat, unmittelbar hier anknüpfen zu önnen, ohne mich in das Detail der einzelnen Beobach- ungen einzulassen.

Denken wir uns in einer langen Allee in gleichen iemlich grofsen Abständen von einander einzelne, durch iele über einander befindliche Lampenreihen erleuchtete Bogen, so würden, wenn wir uns einem derselben nähern, lie Lampen, welche in einiger Entfernung weiter aus ein- nder stehen, sich oben immer mehr und mehr nähern, ie werden ganz enge zusammentreten, ja einander dek- en, sobald wir uns darunter befinden, so daſs der Bo- en schmaler und zugleich leuchtender erscheint, wie eine on der Seite gesehene Gasflamme. Aber schon erblik- en wir in der Entfernung einen neuen Bogen, wir nä- ern uns ihm, und bemerken dieselbe Erscheinung, wäh- end der, durch welchen wir hindurchgegangen sind, je veiter wir uns davon entfernen, desto blasser und brei- er wird. Gerade so ist es bei dem Nordlichte, nur daſs vir da still stehen und die Bogen über uns hinwegrük- en. Lange Reihen, fast lothrecht in der Richtung der nclination herabhängender leuchtender Säulen, auf das Iimmelsgewölbe projicirt als Bogen erscheinend, nähern ich. Von vorn in ihrer ganzen Länge gesehen, verkür-

zen sie sich immer mehr, je höher sie von Norden her am Himmel heraufrücken, ja, sehen wir sie bei dem Hinweggehen über uns nur von unten, so kann man die einzelnen getrennt von einander unterscheiden. Von hinten gesehen wird nun die Erscheinung dieselbe als die Voransicht. In der Richtung des magnetischen Meridians rücken sie vor, die einzelnen Reihen senkrecht darauf geordnet, alle parallel mit einander. Manchmal sind die Säulen nicht in Reihen geordnet, einzeln zerstreut gehen sie auf allen Seiten vorüber, die an den Seiten unverändert an Gröfse, die über uns stark sich perspectivisch verkürzend. Oft sieht man mehrere Reihen, wenn sie dicht auf einander folgen, als concentrische Bogen in einander, gewöhnlich aber nur zwei, die erste über das Zenith wegziehend, die andere eben auftauchend am Horizont, ein breiter Lichtschein, die feurigen Säulen in ihrer ganzen Länge gesehen. Mehrere hinter einander senkrecht unter den einzelnen Reihen in der Richtung des magnetischen Meridians vertheilte Beobachter, würden zu derselben Zeit genau dieselbe Erscheinung sehen, jeder über sich einen Bogen und am Nordhorizont flammende Säulen, und doch sehe jeder einen andern Bogen über sich, den seines Vordermannes am Horizont. Meinten sie nun alle, es sey derselbe Bogen, welchen sie sehen, wie grofs möchte wohl die Entfernung seyn, die sie ihm zuschrieben, und doch könnte sie sehr unbedeutend seyn. Das war Dalton's Fehler, als er die von Edinburg bis Warrington gesehenen Bogen für einen und denselben hielt, der senkrecht über Kendal in allen nördlicheren Orten südlich, in allen südlicheren nördlich gesehen werden mufste. Daher schlofs er, dafs sowohl der Bogen als die am nördlichen Horizonte gesehenen Säulen 100 Meilen hoch seyen. Und wie am 29. März 1826, mag es wohl am 17. October 1819 und 27. December 1827 gewesen seyn. Mit der Wolkenbildung hängt ihr Erscheinen wesentlich zusammen, sie beginnen an der obe-

ren Grenze derselben. Der Cirrostratus begleitet sie in der Regel; das haben schon Capitain Franklin und Dr. Richardson bemerkt *). Das Nordlicht am 20. December ist wie für die Höhe entscheidend, eben so für die Bildung desselben wichtig.

Es läfst sich gewifs mancher Einwurf gegen diese Ansicht machen, so einfach, so natürlich sie auch erscheint. Das auch die Sternschnuppen parallel der Richtung der Säulen während eines Nordlichts fallen sollen, wird jeden mistrauisch machen, der sich durch eigne Beobachtungen näher mit der Natur dieser Erscheinung bekannt gemacht hat und die Resultate kennt, welche Brandes aus der Berechnung correspondirender Beobachtungen gezogen hat. Aber wir wollen davon absehen, dafs sogleich Alles sich aufhellen soll, wenn ein Räthsel gelöst scheint, und noch einem Einwurfe begegnen, welcher von unserer Betrachtung aus dagegen erhoben werden könnte. Wie ist es möglich, kann man fragen, dafs ein in so niedrigen Gegenden stattfindendes Leuchten auf Magnetnadeln wirke, welche einige hundert Meilen davon entfernt sind, denn nur durch die geschlossene Höhe von 100 Meilen ergiebt sich die berechnete sichtbare Länge des Bogens von 550 Meilen für das von Dalton berechnete Nordlicht. Darauf können wir mit den Beobachtungen vom 4. Mai antworten, welche beweisen, dafs das Nordlicht nicht als äufsere Ursache der Bewegung der Nadeln anzusehen ist, sondern als eine Weise der in den Aenderungen der Declination sich nur auf andere Art äufsernden, dem Erdkörper als solchen angehörigen Störung. Was die Nadeln auf einem weiten Raume instantan in Bewegung setzt, mag da leuchtend hervorbrechen, wo die Störung der magnetischen Vertheilung am gewaltsamsten ist **).

*) Diese Ann. Bd. 90. S. 615.

**) Aehnlich hat sich auch schon Prof. Kupffer in dies. Annalen Bd. 92 S. 137. hierüber ausgesprochen.

XI. *Ueber einen optisch merkwürdigen Arragonitkrystall, und über die Eigenschaft des Glimmers und Gypses das Licht zu polarisiren;*
von Prof. Dr. Fr. v. Kobell in München.

Marx *) hat die Bemerkung gemacht, dafs die meisten Arragonitkrystalle, welche, nach dem Aeufseren zu schliefsen, einfach sind, im polarisirten Lichte als Zwillinge erscheinen, und daher vier Systeme farbiger Ringe zeigen. Um dieses Verhalten zu beobachten, liefs ich einen reinen böhmischen Krystall senkrecht auf die Hauptaxe schneiden, und bemerkte mittelst einer Turmalintafel und eines schwarzen Spiegels deutlich die von Marx angegebenen vier Bilder. Dieser Krystall zeigt aber beim Durchsehen in gewissen Richtungen für sich allein schon Systeme farbiger Ringe, und als ich durch denselben unter dem nöthigen Winkel auf einen schwarzen Spiegel sah, bemerkte ich sechs solcher Systeme, wovon vier mit einem schwarzen, zwei aber mit einem ungefärbten oder weifsen Striche durchschnitten waren. Da der Krystall nur schwach gelblich gefärbt ist, so sind diese Bilder etwas hell, aber doch deutlich zu sehen.

Naumann hat die mehrfache Zusammensetzung dieser Krystalle aus Hemitropien nach einem Schnitte parallel einer Fläche von ∞P sehr deutlich erklärt, und die Zusammensetzungsflächen werden an dem beobachteten Krystall durch die angeschliffenen Flächen leicht erkannt.

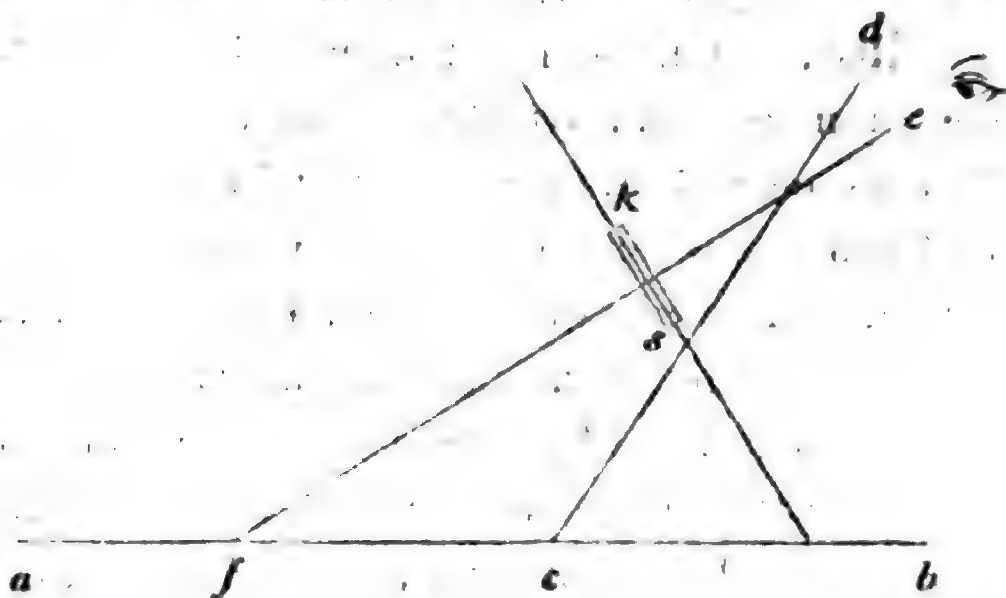
Da mehrere dieser Flächen sehr nahe an einander liegen, so wird durch sie wahrscheinlich die Polarisation des Lichtes hervorgebracht, und zeigt an Individuen, wel-

*) Diese Ann. Bd. 8. S. 249.

che zwischen diesen Schichten und dem Spiegel befindlich sind, die gewöhnlichen Bilder. Dafs sich aber auch zwei Bilder ohne schwarzen Strich, oder mit einem ungefärbten Striche durchschnitten zeigen können, oder dafs zu gleicher Zeit neben einander liegende Bilder für rechtwinklich gekreuzte und parallele Polarisationsebenen sichtbar werden, ist eine Erscheinung, deren Erklärung ich Denjenigen überlassen mufs, welche diesem Theile der Optik ihr besonderes Studium widmen.

Ich habe ein ähnliches Verhalten auch am zweiaxigen Glimmer beobachtet und gefunden, dafs wenn man in einer gewissen Richtung durch seine Flächen gegen einen schwarzen Spiegel sieht, die beiden Arten der Bilder, doch nicht zu gleicher Zeit und gewöhnlich nur blafs, zum Vorschein kommen.

Bei dieser Gelegenheit machte ich die willkommene Entdeckung, dafs der Glimmer, sowohl der einaxige, als der zweiaxige, eben so gut zur Prüfung der Polarisation des Lichtes gebraucht werden kann, als der Turmalin. Die Vorrichtung ist höchst einfach. Man befestige auf einem schwarzen Spiegel *ab*, in beifolgender Figur, wel-



cher horizontal liegt, ein Glimmerblatt *cd* von 1 bis 2 Linien Dicke, am besten eine rectanguläre Tafel, welche, in beliebiger Richtung mit der Scheere geschnitten, solche Verhältnisse hat, dafs sie ungefähr 3 Zoll lang

und 1½ Zoll breit ist, und gebe dieser eine Neigung von ungefähr 50° bis 60° gegen den Spiegel. Man bringe nun ein auf die Axe rechtwinklich geschnittenes Kalkspathrhomboëder *ks* zwischen die Glimmertafel und den Spiegel, und neige es so, dafs die angeschliffenen (basischen) Flächen mit dem horizontalen Spiegel einen Winkel von 56° bis 60° machen. Sieht man nun durch das Glimmerblatt senkrecht auf die basischen Flächen des Kalkspathrhomboëders, also in der Richtung seiner Krystallaxe *ef*, so kommen die farbigen Kreise, mit dem schwarzen Kreuz durchschnitten, so schön und deutlich zum Vorschein, als man sie nur mit den Turmalintafeln sehen kann. *Sie werden um so schöner, als es möglich ist, die Glimmertafeln mehr gegen den Spiegel zu neigen.* Dreht man nun die Glimmertafel auf dem Spiegel um 40° bis 50° links oder rechts herum, und vergröfsert dabei allmälig ihren Neigungswinkel zum Spiegel, so zeigt sich an dem unverrückten Kalkspathrhomboëder das zweite Bild, nämlich die farbigen Ringe mit dem weifsen Kreuz durchschnitten.

Mit dieser Vorrichtung beobachtet man eben so gut die Bilder zweiaxiger Mineralien, z. B. des zweiaxigen Glimmers selbst, wenn man ihnen eine ähnliche Neigung giebt, wie man es thun würde, wenn statt des schiefen Glimmerblattes eine Turmalintafel angebracht wäre.

Man kann auch einen Apparat verfertigen, wo das Licht nicht durch Reflexion auf einem Spiegel, sondern durch Refraction oder Transmission durch ein Glimmerblatt polarisirt wird. Man gebe dem Glimmerblatt *A*, wodurch das Licht einfällt, eine verticale Lage, dem zweiten *B*, durch welches man sieht, eine Neigung von ungefähr 36° (gegen eine horizontale Ebene), und drehe nun das erste Glimmerblatt so, dafs es mit dem zweiten einen Winkel von 45° macht. Bringt man nun zwischen diesen Tafeln eine gegen die Axe geschnittene Kalkspathplatte, deren Flächen vertical und so gestellt sind, dafs

sie mit der Glimmertafel A einen Winkel von ungefähr 60° bilden, so bemerkt man beim Durchsehen durch die Glimmertafel B die farbigen Ringe mit dem schwarzen Kreuze durchschnitten. Dreht man nun die Tafel B nach links oder rechts, und vergröfsert man zugleich ihren Neigungswinkel gegen eine horizontale Ebene, so erscheint das zweite Bild.

Die Winkel, welche ich hier angegeben habe, sind nur annähernd gemessen, und solche, bei welchen ich deutliche Bilder bemerkt habe; es wird übrigens nicht schwer seyn, dieselben für das vollkommenste Bild genau zu bestimmen. Dafs von der Färbung der Glimmer manches in Beziehung auf die Reinheit der Bilder abhängt, versteht sich von selbst. Die von mir gebrauchten zweiaxigen (aus Sibirien) waren theils sehr licht grünlichweifs, theils schwach bräunlich, die einaxigen (von Monroe in Neu-York) grün mit einem Stich in's Bräunliche gefärbt. Auf eine ganz ähnliche Weise gelangen mir die Experimente mit *Gypstafeln* (nach den vollkommenen Blätterdurchgängen gespalten), z. B. mit denen von Montmartre.

Da es aufser meinem Zweck liegt, diese Erscheinungen im Einzelnen zu untersuchen, so begnüge ich mich vorläufig, die hierüber angestellten, wenn auch unvollständigen Versuche anzuzeigen, um Physiker zur Wiederholung und Weiterführung derselben einzuladen.

XII. *Ueber das Althäin oder Asparagin der Althäwurzel; von Wittstock.*

Durch Bacon's Arbeiten über die Althäwurzel ist die Wissenschaft abermals mit einer neuen Substanz bereichert worden, dem sogenannten Althäin. Dieser Gelehrte glaubte, dafs die neue Materie, gleich den übrigen organischen Basen, an eine Säure gebunden (hier an Aepfelsäure) in der Althäwurzel vorkomme, und dafs sie mittelst Talkerde davon geschieden werden könne. Dadurch, dafs er bei der Ausscheidung des Althäins keine Säuren anwendete, und niemals die Temperatur des Wasserbades überschritt, glaubte Bacon, die Präexistenz dieser neuen Base besonders bewiesen zu haben; im Verfolge dieser Abhandlung werden wir aber sehen, dafs die Annahme der Präexistenz des Althäins noch sehr bezweifelt werden kann.

Nur wenige Naturforscher haben über diese neue Substanz aus der Althäwurzel etwas bekannt gemacht, obschon deren Entdeckung in das Jahr 1826 fällt. Eine solche Erscheinung ist sonst ein untrügliches Kennzeichen, dafs die für neu ausgegebene Substanz entweder gar nicht vorhanden, oder die Ausscheidung derselben wenigstens aufserordentlich schwierig ist; allein für den gegenwärtigen Fall scheint diese Schlufsfolgerung nicht zulässig zu seyn, da die Entdeckung Bacon's zuerst durch Plisson, und später durch Trommsdorff bestätigt worden ist. Auch mir ist es gelungen, diese Substanz auszuscheiden, und noch dazu eine viel gröfsere Menge als meine Vorgänger von derselben zu erhalten. Indem ich nun hiermit den Chemikern meine Arbeiten über die Althäwurzel übergebe, meine Ansicht über die neue Substanz aber nicht die herschende ist, so wünsche ich, dafs man sie nachsichtig aufnehmen möge.

Ohne mich an das Verfahren Bacon's zu binden, zog ich Althäwurzeln unmittelbar durch Alkohol aus. Zu diesem Zwecke wurden 192 Unzen Wurzeln drei Mal mit einer hinreichenden Menge Alkohol von 0,835 spec. Gewicht heifs behandelt; die erhaltenen Auszüge liefsen indefs, weder nach kurzer noch nach langer Zeit, irgend eine Spur von Althäin sichtbar werden. Sie wurden daher vereinigt, und im Wasserbade bis auf ein Drittel ihres Volums abdestillirt, worauf ich den geistigen Rückstand an einen Ort hinstellte, wo stets eine Temperatur von 16° bis 20° R. herrschte.

Nach einiger Zeit sonderte sich eine bedeutende Menge eines grünlichen fetten Oels ab, welches leichtlöslich in Alkohol war, sich schnell mit Natronlauge zu einer festen Seife verband, und die sonstigen Eigenschaften fetter Oele theilte. Der starke Geruch, welchen die Seife verbreitete, war derselbe, der alle Präparate aus der Althäwurzel begleitet. Von diesem Oele wurden etwas über 4 Unzen, oder 2 Procent erhalten.

Wurde die Verdunstung der geistigen Flüssigkeit fortgesetzt, so färbten die abscheidenden Oeltropfen sich bräunlich, in Folge eines sich zuletzt mit absondernden braunen Harzes, von welchem das Oel sich jedoch leicht trennen liefs, als es mit schwachem Alkohol digerirt wurde. Die geistigen Auszüge waren nun ziemlich dickflüssig geworden, und da nun nicht mehr auf fernere Absonderung von Oel gerechnet werden konnte, so wurde sie mit schwachem Alkohol verdünnt und durch Filtration gereinigt. Die Flüssigkeit schmeckte sehr süfs, hinterher kratzend, vom anhangenden fetten Oele; sie wurde wieder zur Verdunstung bei +16—20° R. hingestellt.

Nach mehreren Wochen fanden sich Krystalle am Boden der Porcellanschale; allein Althäin war es nicht, es war Rohrzucker in der ihm eigenen Krystallform. Die über den Krystallen stehende Flüssigkeit wurde mit schwachem Spiritus verdünnt, und, zur Absonderung von etwas

anhängendem Harze, filtrirt der Selbstverdunstung überlassen. Durch wiederholtes Uebergiefsen der dick gewordenen Flüssigkeit mit schwachem Alkohol, und durch eine stets bei +16—20° R. bewerkstelligte Verdunstung wurden nach Verlauf eines Jahres 8 Unzen des schönsten Rohrzuckers in grofsen Krystallen gewonnen, und eben so viel betrug die Menge eines dicken sogenannten Schleimzuckers, aus welchem jedoch noch immer Rohrzucker gewonnen wurde. Welche Operationen ich auch mit jenem Schleimzucker vornahm; Althäin wurde niemals aus ihm abgeschieden; es war auch überflüssig darnach zu suchen, da er beim Verbrennen nicht die gewöhnlichen Resultate stickstoffhaltiger Substanzen lieferte.

Da das Althäin demnach nicht durch Alkohol aus der Althäwurzel getrennt worden war, so mufste man es in der mit Alkohol extrahirten Wurzel suchen. Sie wurde daher drei Mal mit destillirtem Wasser ausgezogen, und die schleimigen Auszüge im Wasserbade eingedunstet. Die Erscheinungen, welche bei der Verdunstung eintraten, waren nicht die gewöhnlichen. Die schleimige, fadenziehende Beschaffenheit des Auszugs wurde sogleich aufgehoben, sobald dieser die Temperatur von 60—70° R. angenommen hatte; gleichzeitig sonderte sich eine grofse Menge von phosphorsaurem Kalk, verbunden mit einer stickstoffhaltigen Materie, ab, und die Flüssigkeit hatte das Ansehen eines geronnenen Pflanzensaftes. Der Auszug, welcher anfänglich nicht sauer reagirte, zeigte am Ende der Verdunstung deutlich eine saure Reaction. Das erhaltene weiche Extract wurde drei Mal mit Alkohol (von 0,835 specifischem Gew.) ausgezogen, mit der Sorgfalt, während der Digestion dem Lösemittel stets neue Oberflächen des Extracts darzubieten. Man stellte die Auszüge, die nur wenig gefärbt waren, mehrere Wochen an einen kalten Ort, um die Ausscheidung des Althäins zu begünstigen; allein es zeigte sich keine Spur davon.

Diese Erscheinung mufste mich nothwendig überra-

schen. Warum sollte nicht durch den von mir eingeschlagenen Weg eben sowohl die neue Substanz erhalten werden, als durch die von Bacon befolgte Methode? Diese Frage liefs sich für jetzt noch nicht beantworten: vielleicht findet sich eine Antwort, wenn ich die neue Substanz selbst aufgefunden und studirt haben werde. Die genaue Befolgung der Methode von Bacon war hierdurch geboten.

Es wurden 128 Unzen geschnittener Althäwurzeln drei Mal mit destillirtem Wasser ausgezogen, und die Auszüge sogleich im Wasserbade zu weichem Extract eingedunstet. Die Auszüge zeigten anfänglich gar keine Reaction auf die gefärbten Papiere; allein jemehr sie verdunsteten, um so gröfser wurde die saure Reaction, so dafs zuletzt die Flüssigkeit stark sauer reagirte. Die schleimige fadenziehende Beschaffenheit ging in dem Maafse verloren, als die Flüssigkeit sauer wurde; es liefsen sich keine Absonderungen wahrnehmen, und die Flüssigkeit hatte das Ansehen eines gewöhnlichen Pflanzenauszugs erhalten. Das erhaltene weiche Extract wurde auf die vorhin angegebene Weise fünf Mal mit Alkohol (von 0,835 specifischem Gew.) ausgezogen und die Auszüge an einen kalten Ort hingestellt.

Nach einigen Tagen zeigten sich kleine krystallinische Körner am Boden und an den Wänden des Glases; sie wurden fortgenommen, als keine Vermehrung derselben weiter bemerkt wurde. Mit ihnen hatte sich gleichzeitig eine schon von Plisson bemerkte, braune extractartige Materie ausgeschieden, die zwar von kaltem Wasser weggewaschen werden konnte, aber stets grofse Verluste an Althäin verursachte. Man kann sich jedoch sehr gut gegen diese Verunreinigung schützen, sobald man nur die Vorsicht gebraucht, den warm abgegossenen geistigen Auszug einen Tag stehen zu lassen, und ihn dann in ein anderes Glas zu giefsen. In diesem Falle sondert sich das Extract vollständig aus, keines-

wegs aber Althäin, das viel später erscheint. Die ganze Menge des so erhaltenen gelb gefärbten Althäin betrug 3 Drachmen, also ungefähr eben so viel als Plisson und Trommsdorff erhalten haben. Die geistigen Mutterlaugen waren ein wenig zu rasch verdunstet worden, und die mitgelöste extractartige Materie verhinderte die fernere Abscheidung der neuen Substanz.

Um zu versuchen, ob noch Althäin zu gewinnen sey, wurde sowohl das vom Alkohol ungelöst gelassene Extract, als auch das von ihm gelöste in Wasser aufgelöst, und hierzu so lange Bleizuckerlösung hinzugesetzt, als noch eine Fällung zu bemerken war. Der Niederschlag wurde durch Filtriren weggenommen, und der Ueberschuſs an Bleisalz in dem Filtrat zuerst durch Schwefelsäure, und der Rest durch Schwefelwasserstoff hinweggeschafft. Da diese Arbeit im Sommer vorgenommen wurde, so konnte eine eben anfangende geistige Gährung nicht verhindert werden, die indessen durch Aufkochen der Flüssigkeit schnell genug unterbrochen wurde. Die im Wasserbade zu weichem Extract eingedunstete Flüssigkeit zeigte die merkwürdige Erscheinung: daſs sie am folgenden Tage durchweg zu einer krystallinischen Masse erstarrt war, die schon, durch vorsichtiges Entfernen der extractartigen Materie, Althäin absondern lieſs. Ob die Gährung fördernd oder hindernd auf die gröſsere Ausbeute der neuen Materie eingewirkt haben mag, kann ich nicht entscheiden, da ich noch keinen Gegenversuch habe anstellen können.

Mit diesem krystallinischen Extract wurde eben so verfahren wie vorhin; ich nahm davon fünf geistige Auszüge. Sie setzten alle mehr oder weniger sehr reines Althäin ab, so daſs ich in acht Tagen an sieben Drachmen gewonnen hatte. Die Mutterlaugen goſs ich in eine Porcellanschale und überlieſs solche einer Verdunstung an der Atmosphäre. Am Rande wie an den Wänden der Schale setzte sich ein gelbliches Pulver ab, welches,

mit Alkohol gewaschen, vier Drachmen eines ganz weifsen krystallinischen Pulvers lieferte. Der Rest der Mutterlaugen wurde einer ferneren Selbstverdunstung unterworfen; allein er trocknete gewöhnlich zum dicken Syrup ein, ohne Spuren von Althäin oder krystallisirtem Zucker zu zeigen. Durch wiederholtes Anrühren dieses dicken Syrups mit schwachem Weingeist und Verdunsten der Flüssigkeit an der Atmosphäre gelang es, in dem Zeitraum eines Jahres noch fünf Drachmen wenig gefärbten Althäins zu erhalten.

Die hiervon getrennte Mutterlauge liefs sich nun weiter nicht an der Luft verdunsten; sie blieb dünnflüssig, gab durch Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure, und mit Kali eine grofse Menge Ammoniak zu erkennen. Mit Galläpfeltinktur gab sie einen voluminösen Niederschlag, eine Reaction, die der Auszug der Althäwurzel selbst nicht bemerken liefs, und die die Gegenwart eines stickstoffhaltigen Extractivstoffs gewöhnlich anzeigt. Vom starken Alkohol wurde diese Mutterlauge gar nicht, vom schwachen aber vollständig gelöst. Verbrannt hinterliefs sie Kalk und Talkerde *).

Die Reinigung des Althäins hat keine Schwierigkeiten, man darf nur gesättigte Auflösungen davon in Wasser machen, und die Lösung einer Temperatur zwischen 20 — 30° R. aussetzen, so erhält man ziemlich farblose Krystalle in Form sechsseitiger Prismen. Um sie blendend weifs zu erhalten darf man sie nur noch einmal umkrystallisiren. Noch besser erreicht man diesen Grad der Reinheit, wenn man der Lösung ein wenig Blutkohle hinzusetzt; allein ich machte von diesem Mittel wenig Gebrauch, da ich Ursach hatte, sorgfältig jede fremde Einmischung zu verhüten.

Plisson und Trommsdorff haben die Eigenschaf-

*) Es waren nun im Ganzen ungefähr neunzehn Drachmen eines wenig gefärbten Althäins gewonnen, mithin sechs Mal so viel als Plisson und Trommsdorff erhalten hatten.

ten der neuen Substanz bereits beschrieben, und daher werde ich hier nur dasjenige anführen, worin ich mit ihnen nicht übereinstimme. Bei Eintauchung von Lackmuspapier in eine siedende Lösung von ganz reinem Althäin konnte ich niemals die saure Reaction derselben bemerken; durch langes Kochen gelingt zwar dieser Versuch scheinbar, allein dann ist auch die Althäinlösung blau gefärbt. Ferner gab mir fein zerriebenes, ganz reines Althäin, mit einigen Tropfen einer verdünnten kohlensauren Kali- oder Natron-Lösung gemischt, sogleich freies Ammoniak zu erkennen, und mir erschien diese Substanz in dieser Hinsicht durchaus nicht verschieden von anderen Ammoniaksalzen. Entweder hat Plisson zu wenig von dieser Materie auf ihre Reaction geprüft, oder, was noch wahrscheinlicher ist, sein Althäin war nicht frei von jener andern zweiten Substanz, die stets diese neue Materie begleitet, und die ich nun sogleich beschreiben werde. Die smaragdgrüne Farbe habe ich niemals an diesem neuen Stoffe bemerken können; sie ist gewifs durch Einwirkung der gebrannten Talkerde auf die färbende Materie des unreinen Althäins hervorgebracht worden.

Wir haben gesehen, dafs aus den geistigen Mutterlaugen, aus denen schon Althäin gewonnen war, durch Verdunsten an der Luft eine halbe Unze ganz weifsen Althäins in Form eines krystallinischen Pulvers erhalten wurde. Diefs wollte ich vorzugsweise benutzen, da es kaum eine Reinigung nöthig hatte. Es wurde in heifsem Wasser gelöst, und zur Krystallisation hingestellt. Schon bei der Lösung machte es sich sehr verschieden von dem Althäin; es setzte ein Krystallhäutchen ab, welches das reine Althäin nicht thut. Nachdem die Lösung mehrere Tage gestanden hatte, sah man deutlich zwei verschiedene Krystallisationen; die eine hatte sich in Form von krystallinischen Rinden an dem Boden und Wänden der Platinschale abgelagert, die andere, welche aus sechssei-

ti-

tigen Prismen bestand, hatten sich auf diese Rinden angesetzt. Man trennte beide Krystallarten so gut als möglich; und da sich das in sechsseitigen Prismen krystallisirte Salz als ganz reines Althäin auswies, so wurde jene andere Krystallisation durch Umkrystallisiren noch einmal gereinigt. Hierbei zeigte sich wieder das eben erwähnte Krystallhäutchen; das Salz selbst lagerte wieder in krystallinischen Rinden ab, ohne jene reineren Formen zu zeigen, und die Mutterlauge trocknete zu einem sehr weiſsen krystallinischen Haufwerk ein.

Bei der Untersuchung gab diese Substanz folgende Eigenschaften zu erkennen. Sie verbrannte ohne aufzublähen, nach Art des opiumsauren Kalks, unter Entwicklung von Ammoniak, und hinterlieſs eine durchaus weiſse Asche, die dem Volumen nach fast eben so viel betrug, als die angewandte Substanz. Diese Asche war reine kohlensaure Magnesia. Die fremde Materie war unlöslich in Alkohol, aber ziemlich leichtlöslich in schwachem Weingeist. Sie löste sich in ungefähr 16 Theilen kochenden Wassers, und diese Lösung reagirte weder auf die gefärbten Papiere, noch auf die gewöhnlichen Reagentien, und zeigte hierin ganz die Eigenschaften des Althäins. Sowohl Ammoniak als die anderen Alkalien schlugen Talkerde daraus nieder, und das phosphorsaure Ammoniak gab damit das Doppelsalz der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde. Zerrieben und mit kohlensaurer Kalilösung erwärmt, wurde keine Spur von Ammoniak entwickelt.

Diese Substanz ist offenbar keine andere, als die, welcher Plisson den Namen der *amorphen durchscheinenden* beigelegt hat. Plisson hatte sie dadurch erhalten, daſs er Althäin mit gebrannter Talkerde heiſs behandelte, und sagt von demselben, »daſs es sich gänzlich in diese undurchsichtige amorphe Substanz umwandeln lieſse.« Dieser Chemiker hat mithin das Althäin in diese zweite Substanz verwandelt, während ich dieselbe unmittelbar

aus dem Althäextract erhalten habe. Es läſst sich indeſs nicht bezweifeln, daſs Plisson sie ebenfalls erhalten haben muſs; nur wurde sie von ihm übersehen, indem er streng nach Bacon's Methode arbeitete. Das Vorkommen dieser beiden Substanzen, des Althäins und der so eben beschriebenen Talkerdeverbindung, in dem Auszug der Althäwurzel, und die Umwandlung des ersteren in die letztere Verbindung, welche durch Plisson's Arbeiten bewiesen ist, so wie die Leichtigkeit, mit der das Althäin durch kohlensaure Alkalien unter Ammoniakentwicklung zerlegt wird, scheint mir sehr für die Annahme zu sprechen: das Althäin sey das Ammoniaksalz, und die zweite von mir ausgeschiedene Substanz das Talkerdesalz einer Kohlen-Stickstoffsäure, vermuthlich derselben, welcher Plisson den Namen »*Asparaginsäure*« gegeben hat. Plisson hat zwar kein Althäin erzeugen können, wenn er Ammoniak und Asparaginsäure vereinigte, allein dergleichen Fälle kommen in der Chemie öfters vor, und man muſs andere Wege aufsuchen.

Sobald ich gröſsere Mengen der reinen Talkerdeverbindung haben werde, will ich folgenden Versuch anstellen, nämlich: Einer Lösung dieser Substanz phosphorsaures Ammoniak zusetzen. Nach vollständiger Ausscheidung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde müſste dann die überstehende Flüssigkeit asparaginsaures Ammoniak oder Althäin enthalten. Gelingt dieser Versuch, das heiſst, erzeugt sich Althäin, so halte ich dieſs für einen Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme. Man sieht leicht ein, daſs dergleichen Zerlegungen auf mehrfache Weise herbeigeführt werden können; mich hat indessen die Beweisführung jener Annahme weniger beschäftigt, als die Frage: Enthält die Althäwurzel das Althäin fertig gebildet, oder ist diese Substanz durch die Operation selbst erst erzeugt worden. Jenen anderen Versuch behalte ich mir indessen zum Gegenstand einer folgenden Abhandlung vor, da ich von beiden Substanzen hinreichende

Mengen besitze, um diesen Versuch nicht mikroskopisch anstellen zu dürfen.

Der Umstand, dafs das Althäin in den Pflanzen der allerverschiedensten Familien vorkommt, spricht wenig für die Präexistenz dieser Substanz. Betrachtet man ferner den verschiedenen Erfolg meiner Arbeiten, je nachdem ich die Methode änderte, so ist kaum zu bezweifeln, dafs die neue Substanz erst erzeugt wird. Wir haben gesehen: wenn die Althäwurzel mit Weingeist ausgezogen wurde, so erhielt man keine Spur von Althäin, wohl aber Rohrzucker, und folgte man genau der Methode Bacon's, so wurde Althäin, aber kein Rohrzucker erhalten. Betrachten wir den Gang der Operation genauer, so bieten sich, bei Abdunstung eines kalt bereiteten Althäauszügs im Wasserbade, in der That auffallende Erscheinungen dar. Die entstehende saure Reaction, das gleichzeitige Verschwinden der zähen, klebrigen Beschaffenheit des Auszugs, alles dieses sind Zeichen einer schnellen chemischen Entmischung. Die Bildung des Althäins möchte ich deswegen von der Einwirkung des Klebers auf den Zucker und von der Rückwirkung der dadurch entstandenen Essigsäure auf den übrigen Kleber herleiten. Hierbei dachte ich an die Erzeugung von Braconnot's Leimzucker, welcher durch die Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure auf Leim entsteht, und der sich wahrscheinlich auch als Althäin ausweisen wird. Dasselbe, glaube ich, wird mit dem von Gmelin und Tiedemann entdeckten Gallenasparagin der Fall seyn.

Alle diese Thatsachen und Voraussetzungen bestimmten mich, auf Mittel zu denken, wie den chemischen Thätigkeiten bei der Verdunstung des Althäauszugs eine andere Richtung gegeben werden könne, um dann zu sehen, ob unter diesen Umständen noch Althäin zu finden seyn würde. Dem zufolge nahm ich die saure Reaction des verdunstenden Auszugs sogleich bei ihrem Entstehen durch ein wenig Kalkwasser weg, sorgte aber dafür, dafs

niemals eine basische Reaction einträte. So verhinderte ich möglichst die Wirkung der entstandenen freien Säure auf den Kleber; allein absolut konnte ich sie nicht aufheben, weil ich jedesmal erst die saure Reaction abwarten mufste, bevor ich sie abstumpfen konnte, wodurch dann allerdings eine kleine Einwirkung stattgefunden haben mochte. Auf solche Weise wurde der kalt bereitete Auszug von 64 Unzen Althäwurzel zum weichen Extract gebracht, und dieser drei Mal auf die oft erwähnte Weise mit Alkohol ausgezogen. In einem der Auszüge fand sich eine Spur von Althäin, kaum zwei Gran betragend.

Der nun folgende Versuch wurde in der Art abgeändert, dafs zu einem Auszug von 128 Unzen Althäwurzeln, vom Anfang der Verdunstung an, von Zeit zu Zeit Kalkwasser hinzugesetzt wurde, und zwar in solcher Menge, dafs stets eine schwache basische Reaction vorherrschte. Durch fünfmaliges Ausziehen des erhaltenen weichen Extracts mit Alkohol wurde keine Spur von Althäin erhalten, und somit meine Voraussetzung bestätigt. Die Auszüge schmeckten indessen sehr süfs, und es stand zu erwarten, dafs krystallisirter Zucker erhalten werden würde.

Als man den kalt bereiteten Auszug der Althäwurzel mit Kalkwasser versetzt und erwärmt hatte, sonderte sich augenblicklich ein voluminöser Niederschlag ab, der aus einer grofsen Menge phosphorsauren Kalk und Kleber bestand. Die fadenziehende schleimige Beschaffenheit des Auszugs verlor sich sehr schnell, und er wurde vollkommen dünnflüssig. Es scheint, als sey die schleimige Beschaffenheit des Auszugs abhängig von der Auflösung des phosphorsauren Kalkes und des Klebers in demselben, und man wird in dieser Annahme um so mehr bestärkt, kennt man die Erscheinung, die eintritt, wenn ein schwefelsaurer Chinaauszug einer Temperatur von 4° bis 6° R. überlassen wird. Ein solcher Auszug bildet eine vollkommene Gallerte, sobald er aber erwärmt wird, fällt augenblicklich Gyps heraus, und der gelatinöse Zu-

stand ist für immer aufgehoben. Die Atome des schwefelsauren Kalks in dem Chinaauszug, und die des phosphorsauren Kalks im Althäauszug stehen vielleicht in weiten Entfernungen von einander, und sie bilden mit der dazwischen liegenden organischen Materie wahrscheinlich die gelatinöse Beschaffenheit der Auszüge.

Es wurde noch ein anderer Versuch angestellt, um das Althäin zu erzeugen; allein ohne günstigen Erfolg. Ich wendete hierzu den kalt bereiteten und im Ueberschufs mit Kalkwasser versetzten Althäauszug aus 64 Unzen Wurzeln an. Das erhaltene weiche Extract löste ich in sehr vielem destillirten Wasser auf, und kochte es unter Zusatz von einigen Procenten Schwefelsäure mehrere Stunden hindurch, setzte nachher Marmor hinzu, und behandelte die zum weichen Extract abgedunstete Flüssigkeit wiederholentlich mit Alkohol; allein es wurde kein Althäin gewonnen, selbst dann nicht, wenn vorher durch Bleizucker alle fällbaren Materien aus dem Extracte hinweggenommen worden waren.

Hätte ich die Mittel gehabt, eine ansehnliche Menge kalt bereiteten Althäauszugs unter der Luftpumpe und bei einer ziemlich niedrigen Temperatur zum Extract abzudunsten, und diesen auf Althäin zu prüfen, so wäre diefs gewifs ein entscheidender Versuch auf die Präexistenz dieser Substanz geworden. Da hier wahrscheinlich keine Entmischung der Althäbestandtheile eintritt, so ist zu erwarten, dafs keine anderen Resultate erhalten werden, als diejenigen, welche eintreten, wenn man Althäwurzeln unmittelbar mit Alkohol behandelt.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit möchten nun wohl folgende seyn:

1) Die Althäwurzel enthält wirklichen Rohrzucker und ein fettes Oel; vom ersteren vier, vom letzteren zwei Procent.

2) Das Althäin scheint ein Erzeugnifs der Wechselwirkung organischer, vielleicht auch anorganischer

Säuren auf den Kleber und Zucker zu seyn, und wird daher in allen Pflanzensubstanzen vorkommen, in denen jene Bestandtheile enthalten sind.

3) Die Erzeugung des Althäins läfst sich verhindern, wenn man die Lösungsmittel auf die Wurzel in verschiedener Ordnung folgen läfst, oder den, beim Abdunsten des wäfsrigen Auszugs sich zeigenden, Entmischungsprozefs eine andere Richtung zu nehmen zwingt.

4) Es finden sich im wäfsrigen Auszuge der Althäwurzel zwei neue Substanzen, wovon die eine das Althäin, die andere eine Verbindung einer stickstoffhaltigen Säure mit Talkerde ist.

5) Man kann das Althäin als eine Verbindung einer eigenthümlichen Kohlenstickstoffsäure mit Ammoniak, und die andere neue Substanz aus derselben Säure mit Talkerde zusammengesetzt betrachten.

XIII. *Notiz über die Nichtexistenz der Schwefelsenfsäure, und über die Gegenwart des Schwefelcyan-Calciums im Senfsaamen; von Hrn. J. Pelouze.*

(*Annal. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 214.)

Die wirksamen Bestandtheile des Senfsaamens kennen zu lernen, ist zu verschiedenen Zeiten ein Gegenstand der Untersuchung vieler Chemiker gewesen. Baumé und, nach ihm, Deyeux und Thiberge haben die Gegenwart von Schwefel in dem ätherischen Oele dieses Saamens nachgewiesen; allein von allen Arbeiten, die über den Senf angestellt wurden, ist die von den HH.

y dem Sohn und Garot die merkwürdigste. Diese
ıker fanden, aufser anderen Bestandtheilen, eine
, welche sie für neu hielten und mit dem Namen
felsenfsäure belegten. Sie verbanden dieselbe mit
grofsen Anzahl von Basen, und analysirten einige
ìalze. Sie fanden deren Sättigungscapacität ungemein
ch. Ich habe nach der von ihnen gegebenen Zusam-
tzung des schwefelsenfsauren Baryts berechnet, dafs
ıuerstoff der Basis nur $\frac{1}{15}$ vom Sauerstoff der Säure
ıllein noch auffallender ist der Umstand, dafs, nach
ben Chemikern, 100 Th. Schwefelsenfsäure sich mit
h. Baryt und mit 9,6 Th. Natron verbinden; ein
at, was man nicht für richtig halten kann, da das
ein beinahe drei Mal gröfseres Atomengewicht als
atron besitzt, und folglich eine drei Mal geringere
: Säure zu seiner Sättigung erfordert. Versucht man
he Rechnungen über die von ihnen für die Elemen-
tandtheile der Säure gegebenen Zahlen anzustellen,
angt man zu keiner genügenden theoretischen Spe-
ɔn. Keins der Elemente ist ein genaues Multiplum
Submultiplum von dem andern, und man wird da-
ı dem Schlufs genöthigt, dafs die HH. Henry und
t mit einer unreinen Substanz gearbeitet haben **).
)a Hr. Gay-Lussac mir erlaubte, sein Laborato-
zu benutzen, so stellte ich einige Versuche an, und
haben mir bewiesen, dafs die im Senfsaamen ent-
e Säure nichts anderes ist als Schwefelcyanwasser-
ıure, die daselbst als Schwefelcyan-Calcium exi-

ie Untersuchung der HH. Henry und Garot, über deren
genauigkeit sich bereits Berzelius in seinem 6. Jahresbe-
ıte, S. 242., ausgesprochen hat, findet sich in dem *Journ. de*
m. méd. Anm. I. *p.* 439. 467. *P.*

hre Bestandtheile, auf Atome gebracht, geben 7,7 At. Kohle,
6 At. Wasserstoff, 1,7 At. Stickstoff, 1,4 At. Sauerstoff und
At. Schwefel.

stirt. Da diese Säure flüchtig ist, und da das Decoct des Senfsaamens die Pflanzenfarben desto stärker röthet, jemehr man es eindampft, so suchte ich zuerst mich über die Ursache dieser Anomalie aufzuklären, und ich überzeugte mich bald, dafs saurer apfelsaurer Kalk in der Flüssigkeit vorhanden war. Zu dem Ende behandelte ich das Decoct mit essigsaurem Bleioxyd, und zerlegte das apfelsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff; ich bekam dadurch Aepfelsäure, die nach der Reinigung alle ihre Kennzeichen besafs.

Die Flüssigkeit, welche über dem vom essigsauren Bleioxyd gebildeten Niederschlag stand, wurde vom überschüssigen Bleisalz durch Schwefelwasserstoff befreiet und darauf mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Ich bekam eine Flüssigkeit, die mir alle Eigenschaften der Schwefelchyaziksäure (Schwefelblausäure) von Porrett zeigte Ihr Geruch war stechend und ähnelte sehr dem der Essigsäure. Sie röthete stark das Lackmus. Mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und chlorsauren Kali erhitzt, verwandelte sie sich in Schwefelsäure und Cyanwasserstoffsäure. Kali, Natron, Ammoniak, Baryt und Strontian sättigten sie und bildeten sehr lösliche Schwefelcyanüre. Diese Salze mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, brachten in derselben einen weifsen unlöslichen Niederschlag hervor. Mit Kupferchlorür entstand gleichfalls ein weifser Niederschlag, der seine merkwürdige und sehr charakteristische Eigenschaft, völlig unlöslich zu seyn, besafs. Das Schwefelcyanblei ist sehr löslich; daher bekam ich auch keinen Niederschlag, als ich essigsaures Bleioxyd in das Schwefelcyancalcium schüttete, welches, nach Abscheidung des sauren apfelsauren Kalks, direct aus dem Senfsaamen erhalten worden war.

Von allen Eigenschaften der Schwefelcyanwasserstoffsäure aber ist die merkwürdigste die, dafs sie den Lösungen der Eisenoxydsalze eine karmesinrothe Farbe von

;rofser Intensität mittheilt. Diese Eigenschaft besitzen alle öslichen Schwefelcyanüre. Indefs habe ich beobachtet, dafs, venn man zur Lösung der Schwefelcyanwasserstoffsäure der der Schwefelcyanüre ein wenig Oxalsäure hinzusetzt, eine Färbung mehr zu Stande kommt, ja dafs dieselbe Säure e rothe Farbe des Schwefelcyaneisens augenblicklich rstört. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als e rothe Farbe mit ihrer ersten Lebhaftigkeit wieder erheint, so wie man von Neuem eine hinlängliche Menge s Eisensalzes hinzusetzt. Die schön rothe Farbe des consauren Eisens verschwindet ebenfalls durch ein we- Oxalsäure, und erscheint wieder, wie die des Schwecyaneisens, bei hinlänglichem Zusatz eines Eisenoxydzes. Diese merkwürdige Eigenschaft besitzt die Oxalre nicht ausschliefslich; sie theilt dieselbe mit der Jod-, osphor- und Arseniksäure. Alle übrigen Säuren ma- die rothe Farbe des Schwefelcyaneisens nur dann chwinden, wenn sie in einem aufserordentlichen Ueberıfs hinzugesetzt werden. Wenn diese Farbe durch etersäure zerstört worden ist, erscheint sie durch ei- neuen Zusatz von Eisenoxydsalzen nicht wieder. s ist die einzige Säure, welche sich so verhält.

Nach diesen Versuchen ist wohl die Gegenwart der efelcyanwasserstoffsäure in dem Senfsaamen hinrei- l erwiesen; allein der Schwefel, welchen derselbe lt, befindet sich nicht blofs in jener Säure, vielmehr noch im freien Zustande daselbst vorhanden; denn, man den Saamen mit Kali hocht, zeigen Silber- und sung die Gegenwart von Schwefelkalium an. Ich das fette Oel des Senfs mit Salpeter verbrannt, keine Spur von Schwefel darin gefunden; dagegen ich mich überzeugt, dafs der Saame fast ein halrocent seines Gewichts an Schwefel enthält. Der me ist sehr stickstoffhaltig. Wenn man ihn ver- giebt er ammoniakalische Producte in grofser Menge, enn man ihn mit Eisenfeilicht glüht, entwickeln Säu-

ren aus dem Rückstand viel Cyanwasserstoff- und Schwefelwasserstoffsäure.

Ich habe Schwefelcyanwasserstoffsäure erhalten, indem ich das sehr eingedampfe Decoct des Senfsaamens direct mit verdünnter Schwefelsäure behandelte; allein ich bekam auf diese Weise nur sehr wenig, weil das Schwefelcyan-Calcium in einer beträchtlichen Menge anderer Substanzen vertheilt ist, und weil es bei der Destillation gröfstentheils zersetzt wird. Diefs kann nicht auffallend seyn, da die reine Säure für sich so leicht zersetzt wird.

Es ist sonderbar, im Pflanzenreich einen Körper von so zusammengesetzter Natur, wie die Schwefelcyanwasserstoffsäure, anzutreffen, und man kann nicht anders, als mit lebhaftem Vergnügen sehen, wie man mit jedem Tage bei dem Studium von Naturproducten Verbindungen entdeckt, welche die Chemiker nach ihrem Belieben im Laboratorium hervorbringen können. Man kann nur mehr oder weniger ungewisse Hypothesen über die Art aufstellen, wie die Vegetationskraft die Elemente ordnet, um die unendliche Mannigfaltigkeit von Verbindungen, welche sie uns darbietet, hervorzubringen. Ich wage es indefs eine auszusprechen, welche vielleicht einigen Grund hat. Ich glaube, dafs der Senfsaame, wie mehrere andere Pflanzen, Cyanwasserstoffsäure enthält, und dafs diese Säure, indem sie den Schwefel im Zustande ungemein grofser Zertheilung antrifft, sich mit demselben zur Schwefelcyanwasserstoffsäure verbindet. In der That habe ich Schwefelcyaneisen gebildet, als ich eine Lösung von Eisenchlorid zu einem Gemenge von Cyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff schüttete. Der letztere reducirt das Eisenoxyd zu Oxydul, und der dadurch niederfallende Schwefel verbindet sich mit der Cyanwasserstoffsäure.

Der Irrthum des Hrn. Henry, zu glauben, im Senf eine neue Säure entdeckt zu haben, rührt daher, dafs er

Materialien analysirte; denn übrigens kommt der
Theil der Kennzeichen, welche er der Schwefel-
e und ihren Salzen beigelegt hat, der Schwefel-
serstoffsäure und den Schwefelcyanüren zu; auch
h sagen, dafs er in seiner Abhandlung die Mei-
ısspricht, diese beiden Säuren hätten viele Aehn-
mit einander.

hrmals habe ich ziemlich grofse Mengen vom fet-
des weifsen Senfs mit Alkohol behandelt, ohne
lamit irgend einen geschwefelten Körper auszuzie-
gegen ist ein solcher in sehr beträchtlicher Quan-
dem gepülverten und stark ausgeprefsten Saamen
n, und ein Decoct desselben, welches, wie schon
vom sauren apfelsauren und vom citronsauren
efreit worden ist, giebt, mit schwefelsaurem Ku-
d einem desoxydirenden Körper, z. B. schwefliger
versetzt, Kupferschwefelcyanür (d. h. eine dem
ɔxydul entsprechende Verbindung. *P.*), erkenn-
seiner weifsen Farbe und seiner Unlöslichkeit.
dafs dasselbe Decoct, bei Destillation mit Schwe-
: oder Weinsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure
hört es, nach Zusatz von etwas Oxalsäure, auch
: Eisenoxydsalze zu färben, und verhält sich also
er Hinsicht ganz wie alle übrigen Schwefelcyanüre
man überdiefs erwägt, dafs allemal, wenn die HH.
y und Garot ihre Säure mit Basen verbanden,
n einer fremden Substanz niederfielen, so bleibt
ıt mehr zweifelhaft, dafs man die Schwefelsenfsäure
›r Liste der Säuren ausstreichen müsse.

ie Zusammensetzung des weifsen Senfsaamens ist
ürdig genug, um hier noch angeführt zu werden;
nf enthält nämlich: ein ätherisches und ein fettes Oel,
gelben Farbestoff, Eiweifs, und eine weifse krystalli-
: Substanz, aufgefunden von den HH. Henry und
t; ferner citronsauren und doppelt-apfelsauren Kalk,
felcyancalcium, und endlich freien Schwefel.

XIV. *Ueber den Mineralkermes;*
von J. J. Berzelius.

(Aus dessen Jahresbericht, No. 10. S. 99. des Originals.)

Die Meinung über die Natur des Kermes antimonialis ist lange getheilt gewesen; man hat ihn angesehen: für hydrothionsaures Antimonoxyd, für eine Verbindung dieses vermeintlichen Salzes mit Antimonoxyd, für Schwefelantimon, und für eine Verbindung dieses mit Antimonoxyd. In den Versuchen über die Schwefelalkalien und deren Verhalten gegen mehrere der elektronegativen Schwefelmetalle, welche ich der K. Academie im J. 1821 mittheilte, habe ich gezeigt, daſs der Kermes nichts anderes als Schwefelantimon ist, und daſs seine Bildung auf der Gegenwart einer Verbindung von Schwefelkalium und Schwefelantimon beruhet, einer salzähnlichen Verbindung in welcher der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, und welche zwar in siedender Lösung Bestand hat, beim Abkühlen aber auf die Weise zersetzt wird, daſs eine Portion des elektronegativen Bestandtheils niederfällt und ein basisches Salz in der Flüssigkeit zurückbleibt, aus welcher durch vorsichtiges Hinzusetzen einer Säure noch mehr von demselben Körper gefällt werden kann. Später habe ich Gelegenheit gehabt zu zeigen, daſs der Kermes immer eine geringe Quantität alkalischer Schwefelbasis mit niederreiſst, die nicht durch Wasser ausgewaschen werden kann, und H. Rose hat bei einer Analyse des Kermes auf trocknem Wege gefunden, daſs dessen Zusammensetzung: SbS^3 ist (dies. Ann. Bd. 79. S. 448.).

Ich glaubte, daſs die vielen Versuche, welche ich auch sonst noch angeführt habe, die Natur des Kermes hinlänglich dargethan hätten, auch für den Fall, daſs er bei gewissen Bereitungsarten, mit Antimonoxyd-Kali oder

cus Antimonii, einer Verbindung von Antimonoxyd wefelantimon, vermengt erhalten würde. — Allein sführliche Untersuchungen gewähren oft nicht die ugung, auf welche man gerechnet hat. Viele Leen ihre Kenntnisse gar zu eilig einsammeln, und bei einer detaillirten Beschreibung; und so ist vermuthlich der Auseinandersetzung meiner Versungen.

biquet suchte kurz darauf zu beweisen, dafs geirrt habe; Buchner zog mit Cremor Tartari oxyd aus dem Kermes, und endlich hat Henry n zu beweisen gesucht, dafs der Kermes aus 2 Schwefelantimon und 1 Atome Antimonoxyd beso mit Crocus Antimonii einerlei sey. Ich habe n Einwürfe kein grofses Gewicht gelegt, weil mes bei gewissen Bereitungsarten nothwendig bindungen eingemengt enthalten mufs, und weil , wenn auch die Beobachtungen richtig sind, us gezogene Resultat dennoch unrichtig bleibt.

ein auch Gay-Lussac ist auf Seite der Letzteeten (man sehe dies. Ann. Bd. 93, S. 320.), insagt, dafs er, obgleich der Kermes nach Berund H. Rose's Untersuchungen nur Schwefelantin solle, doch durch das verschiedene Ansehen des Brechweinstein durch Schwefelwasserstoff gefällten lantimons vom eigentlichen Kermes bewogen, geabe, den letzteren Stoff untersuchen zu müssen. Er alb den, nach Cluzel's Methode bereiteten Kerrch Erhitzung im Wasserstoffgas analysirt, und funden, dafs er Wasser liefere, etwa 9 Procent oxyd enthalte, und, wie Henry angegeben, aus en Schwefelantimon und 1 Atome Antimonoxyd

Achtung vor einer so ausgezeichneten Autori- die von Gay-Lussac, gebietet, diese Widernicht so leicht wie die vorhergenannten zu über-

gehen. Die Frage, welche hier zu beantworten ist, kann nicht darin bestehen, ob der von Gay-Lussac analysirte Kermes Antimonoxyd enthalten habe, denn diefs sehe ich nach dem von ihm gelieferten Resultat als unbestreitbar an, sondern darin: *Ob es Kermes antimonialis geben könne, der kein Oxyd enthält.* Sobald diefs bejaht werden kann, ist es gleichgültig, ob Dieser oder Jene einen Oxydgehalt im Kermes findet, da man weifs, dafs der Kermes, wenn er auf nassem Wege bereitet wird, sowohl Antimonoxyd-Kali als Crocus Antimonii eingemengt enthalten kann, und da aufserdem dieses Schwefelmetall, wie so viele andere auf nassem Wege bereiteten Schwefelmetalle, sich beim Trocknen, sobald diefs nicht im luftleeren Raum geschieht, zum Theil oxydirt, worin es auch, obgleich langsamer, selbst im trocknen Zustande fortfährt, wodurch es dann bei Aufbewahrung allmälig immer blässer wird. Es ist leicht einzusehen, dafs Gay-Lussac's Untersuchung nicht auf dieses Ziel gerichtet war. H. Rose, welcher, durch Gay-Lussac's Versuche veranlafst, seine früheren Analysen wiederholte (dies. Ann. Bd. 93. S. 324.), hat dieselben nicht unrichtig gefunden, vielmehr dabei gezeigt, dafs bei der von Cluzel angegebenen Methode zur Bereitung des Kermes ebenfalls Antimonoxyd-Kali gebildet wird, und Gay-Lussac hat sich überzeugt, dafs das bei seinen Versuchen aus dem Kermes mit Wasserstoff reducirte Antimon freies Alkali enthielt.

Wäre das Oxyd ein wesentlicher Bestandtheil, so müfste es sich bei einer Temperatur, die nicht +50° C. übersteigt, durch Digestion mit Cremor Tartari ausziehen lassen, denn bei dieser Temperatur wird der Kermes, gleich wie das rothe Selenpulver, schwarz; auch müfste er sich in oxydfreies Schwefelantimon verwandeln, wenn man ihn mit concentrirter Salzsäure behandelt, oder wenn man ihn mit Schwefelkalium (K S) oder wasserstoffschwefligen Schwefelammonium digerirt, oder wenn man Schwe-

felwasserstoffgas durch ein Gemenge desselben mit Wasser leitet. Crocus Antimonii ($\dot{\text{Sb}} + 2\text{SbS}^3$), auf diese Weise behandelt, verwandelt sich sogleich in Kermes; der Kermes aber wird durch diese Reagentien nicht verändert, vielmehr geht er in Crocus über, wenn man ihn im feuchten Zustande mit Chlorantimon mengt und Wasser in kleinen Portionen, unter oftmaligem Umschütteln, hinzusetzt.

Schmilzt man Schwefelantimon mit schwarzem Flufs zusammen und kocht diese Masse mit Wasser, so erhält man Kermes in Menge, obgleich hier doch kein Antimonoxyd zugegen seyn kann, da es beim Schmelzen durch die Kohle reducirt worden seyn mufs.

Ein so bereiteter Kermes, der im luftleeren Raum getrocknet und geschmolzen worden ist, müfste, bei Reduction mit Wasserstoffgas, nach Gay-Lussac's Ansicht, Wasser und $76\frac{1}{4}$ Procent Antimon geben, nach der meinigen dagegen, kein Wasser und nur $72\frac{3}{4}$ Procent Antimon. Man mag es entschuldigen, wenn *ich* den Versuch für überflüssig halte.

XV. *Mittel, die Gegenwart von Chlormetallen in Brommetallen aufzufinden.*

(*Journ. de Pharmacie Année* 1830, *p.* 442. Auszug.)

Hr. Cailliot, der die Bemerkung gemacht, dafs das neutrale chromsaure Kali keinen Niederschlag in der Lösung des Quecksilberbromid hervorbringt, sobald diefs frei von Quecksilberchlorid ist, hat daraus mehrere Verfahren abgeleitet, einen Chlorgehalt in Brommetallen aufzufinden.

Um Bromkalium auf seine Reinheit zu prüfen, räth er, dasselbe mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und

Manganhyperoxyd zusammenzureiben, das Gemenge in einer Retorte zweckmäfsig zu erhitzen, und das Sublimat, nach Auflösung in Wasser, mit einer Lösung von chromsaurem Kali zu versetzen; hält dasselbe Quecksilberchlorid, so zeigt sich nach einigen Minuten eine Menge rother Pünktchen von chromsaurem Quecksilberoxyd.

Die Uebertragung des Broms und Chlors auf das Quecksilber kann auch, nach ihm, dadurch geschehen, dafs man das unreine Bromkalium, in Wasser gelöst, mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt; im Fall das Bromkalium Chlor enthält, fällt dann ein Gemenge von Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür nieder, welches man, nachdem es gewaschen ist, durch Zusatz von etwas Brom in ein lösliches Gemenge von Bromid und Chlorid verwandeln und hierauf, wie vorhin, mit chromsaurem Kali prüfen kann.

Zur Auffindung von Chlor im Bromsilber hat man dasselbe mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, die Flüssigkeit, nachdem sie durch Kochen vom Ueberschufs des Letzteren befreit ist, mit Quecksilberoxyd zu sättigen, und dann mit chromsauren Kali zu behandeln.

Fig. 3. A

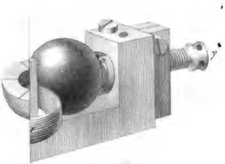
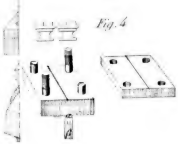
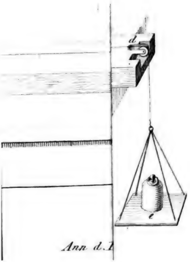


Fig. 4





Google

ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, ELFTES STÜCK.

I. *Untersuchungen über die Cyansäure;*

von J. Liebig und F. Wöhler.

Nach der für die chemische Theorie so folgenreichen Entdeckung des Cyans, machte man Versuche, seine so merkwürdige Analogie mit Chlor und mit Schwefel, auch in Beziehung auf den Sauerstoff weiter zu verfolgen, um eine Oxydationsstufe von diesem zusammengesetzten Radical aufzufinden. Der berühmte Entdecker des Cyans selbst, hatte schon diese Idee angeregt. Ganz der Analogie mit Chlor und Schwefel folgend, versuchte man, durch gegenseitige Einwirkung von Alkali und Cyan, eine Cyansäure zu erzeugen. Es gelang in der That, durch Auflösung von Cyangas in kaustischem Alkali, oder durch Glühen von Alkali in Cyangas, ein Gemenge von Cyanmetall und cyansaurem Alkali zu erhalten, und die Existenz einer Cyansäure war hierdurch so leicht zu beweisen, daſs hierzu die damals angestellten, unvollständigen Versuche schon hinreichten *). Es wurden bald nachher noch andere Wege aufgefunden, wodurch sich diese Säure leicht und in gröſserer Menge erzeugen lieſs. Man fand,

*) Dies. Ann. Bd. 71. S. 95.

dafs sie in Verbindung mit starken Basen, selbst in hoher Temperatur, eine grofse Beständigkeit besitzt, und in Folge dieses Umstandes war es möglich, sie auf einem ganz unerwarteten Wege und in solcher Menge zu bilden, dafs man sich zu ausgedehnteren Untersuchungen über ihre Natur hinreichendes Material verschaffen konnte. Diese andere Darstellungsweise bestand darin, dafs man ein Cyanmetall durch Glühen mit einem sauerstoffreichen Körper in cyansaures Metalloxyd verwandelte, ohne dafs hierdurch der Kohlenstoff des Cyans zu Kohlensäure oxydirt wurde. Hierzu eignete sich am besten ein Gemenge von Cyaneisenkalium mit salpetersaurem Kali, und ganz vorzüglich mit Mangansuperoxyd, aus welchem nach dem Glühen cyansaures Kali durch kochenden Alkohol ausgezogen und krystallisirt erhalten werden konnte *).

Allein alle Versuche, welche zur Isolirung dieser Säure angestellt wurden, mifslangen, indem es sich bald ergab, dafs sie sich in dem Augenblick, wo man sie von einer Basis abschied, mit dem bei ihrer Abscheidung gegenwärtigen Wasser zersetzte, und dafs nur ein kleiner Theil, mit dem sich entwickelnden Kohlensäuregas entweichend, für kurze Zeit der Zersetzung entging, und sich durch einen höchst stechenden, der Essigsäure ähnlichen Geruch zu erkennen gab. Ein wenig beständiger liefs sie sich durch Zersetzung ihres in Wasser suspendirten Silbersalzes durch Schwefelwasserstoffgas erhalten **), und, wie es schien, mit einer bestimmten Proportion Wasser chemisch verbunden, jedoch auch nur von höchst geringer Beständigkeit, durch Zersetzung des trocknen Silbersalzes vermittelst trocknen Chlorwasserstoffgases ***). — Die Producte von der Zersetzung der Cyansäure mit Wasser waren Ammoniak und Kohlensäure, und diese

*) Dies. Ann. Bd. 77. S. 117.

**) Kastner's Archiv, Bd. VI. S. 148.

***) Dies. Ann. Bd. 81. S. 386.

Zersetzungsweise bot eine leichte Methode dar, ihre, schon im Voraus supponirte quantitative Zusammensetzung so zu bestimmnn, wie sie sich auch durch später angestellte Analysen, im Einklang mit ihrem sämmtlichen Verhalten, vollkommen bestätigt hat *).

Bei näherer Untersuchung ihrer Salze wurde nachher die, für die organische Chemie vielleicht folgenreiche Entdeckung gemacht, dafs diese Cyansäure mit Ammoniak einen, nicht wieder in Cyansäure und Ammoniak zerlegbaren Körper, nämlich Harnstoff, erzeugt, oder auch umgekehrt, dafs der in dem Harn der Thiere vorkommende Harnstoff dieselbe Zusammensetzung hat, wie sie das cyansaure Ammoniak, nach der Berechnung aus der Sättigungscapacität der Säure, haben müfste, ohne dafs er die Natur eines Salzes hat **). — Nicht minder räthselhaft war die, mit der Geschichte der Cyansäure zusammenhängende, kurz zuvor entdeckte Thatsache, dafs der in dem Brugnatellischen Knallquecksilber enthaltene Körper eine Säure ist, welche, ungeachtet der verschiedensten Eigenschaften, genau dieselbe Zusammensetzung wie diese Cyansäure hat ***).

Nachdem es sich durch die Analysen ergeben hatte, dafs die Cyansäure aus gleichen Atomen Sauerstoff und Cyan zusammengesetzt sey, entdeckte Serullas eine Verbindung von Chlor mit Cyan, welche sich mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und eine feste, krystallisirte, mit Wasser sich nicht zersetzende Cyansäure verwandelte, die, nach seiner Analyse, auf 1 Atom Cyan 2 Atome Sauerstoff enthielt †). Mit Recht also schien dieser neuen Säure der Name *Cyansäure* zuzukommen, und die vorher bekannte *cyanige Säure* genannt werden zu müssen.

*) Dies. Ann. Bd. 77. S. 122.

**) Dies. Ann. Bd. 88. S. 253.

***) Dies. Ann. Bd. 77. S. 108.

†) Dies. Ann. Bd. 90. S. 450.

Bei näherer Untersuchung der Eigenschaften des mit diesem Gegenstande in so naher Beziehung stehenden Harnstoffs, wurde ferner gefunden, dafs diese Substanz bei der trocknen Destillation in kohlensaures Ammoniak und in die von Serullas entdeckte Cyansäure zerlegt werde *). Auch wurde bei derselben Untersuchung gefunden, dafs die ursprünglich von Scheele entdeckte, bisher für eine eigenthümliche Säure gehaltene, sogenannte brenzliche Harnsäure vollkommen mit dieser Cyansäure übereinkommt, und dafs das Sublimat von der trocknen Destillation der Harnsäure zum Theil aus Cyansäure und zum Theil aus Harnstoff besteht.

So weit war man mit den Untersuchungen über diese, nach vielen Seiten sich verzweigende Materie gekommen, und sie liefs noch so Vieles zur weiteren Aufklärung und Bearbeitung übrig, dafs wir uns vereinigten, durch eine gemeinschaftliche Arbeit diesen, mitunter so räthselhaft scheinenden Gegenstand wenigstens bis zu einem gewissen Grad der Abgeschlossenheit zu bringen. Die wichtigste Folgerung, welche uns aus dieser in den folgenden Blättern mitgetheilten Untersuchung hervorzugehen scheint, ist: dafs wir mehrere, der künstlichen Harnstoff-Bildung analoge Fälle, neue Beispiele der Umwandlung eines Körpers in einen anderen, ohne Veränderung der Zusammensetzung, neue Fälle von Isomerie, analog den beiden Zinnoxyden, den beiden Phosphorsäuren und beiden Weinsäuren, nachweisen zu können glauben.

Harnstoff.

Die Erzeugung des Harnstoffs aus cyaniger Säure und Ammoniak stimmt mit der Analyse von Prout so vollkommen überein, dafs man die Zusammensetzung dieses Körpers als eine der chemischen Thatsachen betrachten kann, deren Richtigkeit völlig erwiesen ist; allein dessen ungeachtet sind die Producte der trocknen Destilla-

*) Dies. Ann. Bd. 91. S. 622.

tion, die nach den bisherigen Erfahrungen aus Cyansäure, Kohlensäure und Ammoniak bestehen, mit dieser Zusammensetzung ganz unverträglich, wie man diefs im Bd. 91. S. 629. dieser Annalen näher entwickelt findet. Die Entstehung der Cyansäure, als eines Körpers, welcher mehr Sauerstoff als der Harnstoff enthält, bleibt ganz unerklärlich, im Fall nämlich, aufser dem Ammoniak, keine andere wasserstoffhaltige Cyanverbindung dabei gebildet, oder Stickstoff oder Kohlenstoff dabei frei wird, von welchem Allem man indefs nichts bemerkt.

Um uns volle Gewifsheit über die entstehenden Producte zu verschaffen, haben wir sie in einem Apparate aufgefangen, in welchem nichts verloren gehen konnte. Wir bemerkten, dafs der krystallinische Anflug im Hals der Retorte, in der der Harnstoff destillirt wurde, selbst von Stellen genommen, wo ein Ueberspritzen nicht möglich schien, in Wasser aufgelöst und abgedampft, Krystalle von Harnstoff gab, welcher also offenbar wieder regenerirt war. Dieses Sublimat entwickelte ferner mit Säuren Kohlensäure und cyanige Säure; ein Verhalten, welches, wie wir weiter unten zeigen werden, die Gegenwart eines wirklichen cyanigsauren Ammoniaks anzeigt.

Indem wir ferner die gasförmigen Producte durch einen Ballon mit Salzsäure leiteten, und zwar so, dafs die Kohlensäure aufgefangen werden konnte, fanden wir, dafs im Anfange des Versuchs nur Ammoniakgas, und erst gegen Ende desselben kohlensaures Ammoniak entwickelt wurde. Allein die Quantität des gebildeten kohlensauren Gases stand durchaus nicht im Verhältnifs zu dem entwickelten Ammoniakgas. Von 17 Grm. reinem Harnstoff wurden kaum 92 Cubikcentim. Kohlensäure erhalten. Es ist demnach als gewifs anzunehmen, dafs bei der Zersetzung des Harnstoffs eigentlich gar keine Kohlensäure gebildet wird, und dafs ihre Entstehung von der Zersetzung des cyanigsauren Ammoniaks durch die zugesetzte Salzsäure herzuleiten ist.

Wäre im Verhältnifs zu dem angewandten Harnstoff nur 1 Atom Kohlensäure gebildet worden, so hätten wir von jenen 17 Grm. Harnstoff, statt 92, wenigstens 1000 Cubikcentimeter Kohlensäuregas erhalten müssen. Wir wiederholen hier und anticipiren es, dafs das bei der Destillation des Harnstoffs entstehende krystallinische Sublimat in dem Hals der Retorte und der Vorlage cyanigsaures Ammoniak ist, welches, wie das kohlensaure Salz, mit Säuren Kohlensäure entwickelt, und welches beim Erhitzen oder beim Verdunsten seiner wäfsrigen Lösung in Harnstoff verwandelt wird.

Von einer andern Cyanverbindung, oder von gasförmigem Stickstoff war keine Spur zu bemerken; eben so wenig enthielt der Rückstand Oxalsäure.

Erhitzt man Harnstoff nur so lange, bis Cyansäure anfängt sich abzuscheiden, und läfst ihn dann erkalten, so besteht der Rückstand aus cyansaurem Ammoniak, und er enthält, aufser etwas unzersetztem Harnstoff, keine andere Verbindung.

Durch diese Untersuchung waren nun zwar die Zersetzungsproducte der trocknen Destillation des Harnstoffs auf zwei reducirt, auf Ammoniak, das gröfstentheils entwich, und auf Cyansäure, die gröfstentheils zurückblieb; allein dennoch war die Entstehung der Cyansäure nicht weniger unerklärlich als zuvor. Wir beschlossen daher, uns nochmals von der Richtigkeit der Zusammensetzung des Harnstoffs zu überzeugen, und stellten demnach eine neue Analyse desselben an; wir nahmen dazu einen farblosen krystallisirten Harnstoff, welcher durchaus keine Neigung zum Feuchtwerden oder zum Zerfliefsen zeigte.

Bei 100° C. erhitzt, verlor er nichts an seinem Gewichte. Mit Kupferoxyd verbrannt, lieferte er ein Gasgemenge, welches aus gleichen Raumtheilen Stickstoff und Kohlensäure bestand. Salpetersaurer Harnstoff *), auf

*) Nach Prout aus $(N^2C^2O + OH^2 + N^2H^6) + 2N^2O^5$ bestehend, was durch diese Analyse bestätigt wird.

gleiche Weise zersetzt, lieferte Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältniſs =2 : 1.

0,0734 Grm. Harnstoff lieferten, bei 0° und 28″ Barometerstand, 54,44 Cubikcentimeter Gas.

1,200 Grm. lieferten ferner 0,725 Grm. Wasser.

Die Analyse giebt also in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	20,02
Stickstoff	46,73
Wasserstoff	6,71
Sauerstoff	26,54
	100,00.

Diese Resultate stimmen mit denen von Prout und mit der atomistischen Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Atom cyanigsauren Ammoniaks und 1 At. Wasser so genau überein, daſs ihre Richtigkeit nicht weiter bezweifelt werden kann.

Nothwendig muſste nun aber auch die Zusammensetzung der Cyansäure, so wie sie Serullas angegeben hat, sehr verdächtig werden, denn, wenn sie richtig wäre, bliebe die Entstehung dieser Säure bei der Harnstoff-Destillation ein mit den gewöhnlichen Naturgesetzen ganz unvereinbares Räthsel. Wir haben uns demnach genöthigt gefunden, die Cyansäure einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Analyse der Serullas'schen Cyansäure.

Der weiſse oder gelblichweiſse Körper, d. h. die noch unreine Cyansäure, welche nach der Destillation des Harnstoffs zurückbleibt, enthält stets eine gewisse Menge Ammoniak, von welcher man sie in allen Fällen durch Auflösen in einer Säure befreien muſs.

Aus diesem Rückstande erhält man die Cyansäure schnell und vollkommen rein, wenn man ihn in heiſsem Vitriolöl auflöst, und so lange tropfenweis Salpetersäure

hinzuschüttet, bis alles Aufbrausen aufgehört und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Dem erkalteten Vitriolöl setzt man alsdann Wasser zu, wodurch die Cyansäure als ein blendend weifses krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird.

Ferner kann man die gelb gefärbte Cyansäure auch dadurch reinigen, dafs man sie in kochendem Chlorwasser auflöst und dann krystallisiren läfst, oder, dafs man durch unreine, in Wasser suspendirte Cyansäure Chlorgas streichen läfst, wobei sie sich auflöst und hernach vollkommen weifs wieder aus der Flüssigkeit absetzt, in dem Maafse, als diese ihren Chlorgehalt verliert und sich Salzsäure erzeugt.

In den schönsten und gröfsten Krystallen erhält man die Cyansäure, wenn man ihre kochendheifs gesättigte Lösung auf einer +60° bis 80° warmen Sandkapelle bis etwa zur Hälfte verdunsten und langsam mit der Kapelle abkühlen läfst.

Die krystallisirte Cyansäure enthält eine gewisse Portion Wasser, welches sie schon an der Luft verliert, wobei sie zu einem weifsen Pulver zerfällt. Obgleich dieser Wassergehalt schon früher ausgemittelt worden ist, so haben wir doch eine neue Bestimmung nicht für überflüssig gehalten.

1,322 Th. krystallisirter Säure verloren, bis 100° erhitzt, 0,285 Th. Wasser, d. h. 21,56 Procent. Der Sauerstoffgehalt dieses Wassers beträgt, wie sich weiterhin ergeben wird, zwei Drittel des Sauerstoffgehalts der trocknen Säure.

Zur Bestimmung des Atomengewichts der Cyansäure haben wir ihre Verbindungen mit Silberoxyd und mit Kali angewandt.

Das cyansaure Silberoxyd erhält man durch Fällung von neutralem salpetersauren Silberoxyd mit cyansaurem Ammoniak in Gestalt eines weifsen, flockigen Niederschlags, welcher trocken vom Lichte nicht geschwärzt wird.

0,705	cyansaures Silber gaben	0,565 Chlorsilber
0,665	- - -	0,528 -
1,370		1,093.

Diefs Salz besteht demnach aus:

Silberoxyd	64,45
Cyansäure	35,55
	100,00

und das Atomengewicht der Säure, nach oben stehendem Mittel berechnet, ist =797,371, das des Silberoxyds zu 1451,607 gesetzt.

Das krystallisirte cyansaure Kali, welches man durch Auflösen der Säure in Kali und Abdampfen bekommt, ist stets ein saures Salz, selbst wenn die Flüssigkeit Kali in Ueberschufs enthält.

Das neutrale cyansaure Kali erhält man, wenn man die alkalische Auflösung der Cyansäure mit Weingeist vermischt, in Gestalt eines aus höchst feinen Krystallnadeln bestehenden weifsen Niederschlags. Aufgelöst und abgedampft giebt das neutrale Salz wieder Krystalle von dem sauren Salz, und die Flüssigkeit wird alkalisch. Bei der trocknen Destillation wird es, unter starkem Aufkochen, in sublimirendes kohlensaures Ammoniak und in zurückbleibendes cyanigsaures Kali zersetzt.

Das saure cyansaure Kali ist im Wasser sehr schwerlöslich und krystallisirt in glänzendweifsen Würfeln. Erhitzt man es bis zum Schmelzen, so entwickelt sich cyanige Säure, es sublimirt ein weifser, im Wasser unlöslicher Körper, und es bleibt cyanigsaures Kali zurück. Dabei entwickelt sich weder Kohlensäure noch Stickgas, und das trockne Salz schwärzt sich nicht.

0,540 Grm. saures cyansaures Kali lieferten 0,235 Chlorkalium. Das Salz besteht demnach aus:

Cyansäure	72,6
Kali	27,4

und ist, wie sich aus dem Vergleiche mit dem Silbersalz ergiebt, ein zweifach-cyansaures Salz. Das Atomengewicht der Säure, danach berechnet, ist 776,5, das des Kali's zu 589,916 angenommen.

Um die Zusammensetzung der Cyansäure zu bestimmen, wurde dieselbe mit Kupferoxyd verbrannt; sie lieferte dabei ein Gasgemenge, worin sich die Kohlensäure zum Stickgas wie 2 : 1 verhielt.

I. 0,080 Grm. wasserfreier Säure lieferten, bei 0° und 28″ B., 61,2 Cubikcentimeter Gas = 20,4 C. C. Cyangas.

II. 0,079 Grm. derselben Säure gaben unter gleichen Umständen 60,69 C. C. Gas = 20,23 C. C. Cyangas.

Berechnet man danach die Zusammensetzung der Cyansäure, so erhält man aus:

I.	48,75	Cyan	auf	31,25	Sauerstoff
II.	47,44	-	-	31,56	-
	96,19	Cyan	auf	62,81	Sauerstoff.

Diefs Verhältnifs von Cyan und Sauerstoff ist identisch mit dem von 329,911 Cyan auf 200,0 Sauerstoff, oder von 1 Atom des ersteren auf 2 Atome des letzteren; ein Resultat, welches mit der Analyse von Serullas genau übereinstimmt.

Wir gestehen, dafs uns dieses Resultat in nicht geringe Verlegenheit setzte, denn der Zweck unserer Untersuchungen, nämlich eine befriedigende Erklärung von der Entstehung dieser Säure aus dem Harnstoff zu erlangen, schien uns durch diese Zusammensetzung der Cyansäure ganz unmöglich gemacht zu seyn. Das ganz eigenthümliche Verhalten der cyanigen Säure zum Ammoniak, wir meinen die Bildung des Harnstoffs, schien ein Geheimnifs der organischen Natur zu verbergen, welches zu enträthseln uns zu neuen Versuchen anspornte, wenn auch mit geringer Hoffnung demselben auf die Spur zu kommen. Man wird sehen, dafs der Zusammenhang die-

ser Erscheinungen eben so merkwürdig ist, als es das Verhalten des Harnstoffs in anderer Beziehung nur seyn kann.

Nach der Analyse der Cyansäure wurden wir abermals auf die Analyse des Harnstoffs zurückgebracht. Es wurde eine neue Analyse desselben in einem sehr großsen Maafsstabe angestellt; allein das Resultat war wieder genau das nämliche wie das aller früheren Analysen. Bei den Analysen der Cyansäure indefs wurde stets eine gewisse Menge Wasser bemerkt, welche aber dem Kupferoxyd zugeschrieben wurde, indem man, in der Voraussetzung, es mit Cyansäure, d. h. mit einem wasserstofffreien Körper, zu thun zu haben, bei den Zubereitungen zu den Analysen keine aufsergewöhnliche Sorgfalt auf die Entfernung der hygroskopischen Feuchtigkeit aus dem Kupferoxyde verwandte.

Allein bei einem auch in dieser Hinsicht mit allen Vorsichtsmafsregeln angestellten Versuch wurde dessen ungeachtet eine beträchtliche Menge Wasser bemerkt, welche nur einem Wassergehalt der Cyansäure zugeschrieben werden konnte.

Wir erhielten aus 1,200 Grm. vom Krystallwasser befreieter Cyansäure 0,260 Grm. Wasser, d. h. 21,666 Procent.

Bei einem zweiten Versuch wurden von 2,400 Grm. wasserfreier Cyansäure 0,515 Grm. Wasser, d. h. 21,46 Procent, erhalten.

Ein dritter Versuch endlich, mit 0,324 Grm. getrockneter Cyansäure, die von Serullas selbst aus Chlorcyan bereitet worden war, gab 0,07 Grm. Wasser, d. h. 21,605 Procent.

Nichts möchte nun vielleicht auffallender scheinen, als dafs uns dieser Wasserstoffgehalt anfänglich entgehen konnte; allein dieser Fehler liefs sich leichter begehen als vermeiden, wenn man, wie wir, ganz von der Ueberzeugung durchdrungen war, dafs unsere ersten Analysen,

bei denen der Wasserstoffgehalt nicht berücksichtigt wurde, die Richtigkeit der von Serullas angegebenen Zusammensetzung bereits bewiesen hätten.

Sieht man den zweiten Versuch, weil er mit der gröſseren Quantität angestellt wurde, als den richtigeren an, so enthält die wasserfreie Cyansäure 2,39 Procent Wasserstoff, was auf die 159 Th., welche vorhin zerlegt wurden, 3,80 ausmacht.

Die Zusammensetzung der Serullas'schen Cyansäure ist also, nach unseren Versuchen:

	in 159 Th.	in 100 Th.
Cyan	96,19	60,496
Sauerstoff	59,01	37,114
Wasserstoff	3,80	2,390
	159,00	100,000.

Bringt man diese Verhältnisse auf das aus der Zusammensetzung der Salze hervorgehende Atomengewicht der wasserfreien Säure, so besteht dieselbe also aus:

			in 100 Theilen.
3	Atomen Cyan	494,866	60,825
3	- Sauerstoff	300,000	36,874
3	- Wasserstoff	18,719	2,301
		813,585	100,000.

Das Resultat unserer Analysen weicht demnach, wie man sieht, nur durch den Wasserstoff, welchen wir in der Cyansäure auffanden, von der Angabe Serullas's ab; allein durch die Auffindung dieses Wasserstoffgehalts wird das vorhin ganz unerklärlich scheinende Räthsel, welches die Producte der trocknen Destillation des Harnstoffs darboten, auf eine eben so leichte als überraschende Weise vollständig gelöst.

In der That läſst sich die wasserfreie Cyansäure, wie es ihre Formel

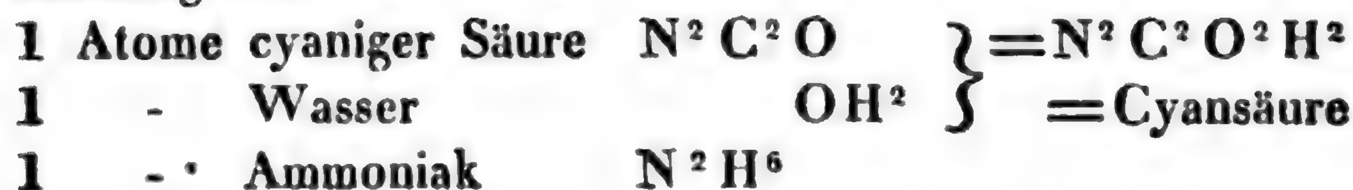
$$N^3 C^3 O^3 H^3$$

zeigt, auch als

$$N^3 C^3 O^{1\frac{1}{2}} + O^{1\frac{1}{2}} H^3,$$

d. h. als eine eigenthümliche Verbindung von cyaniger Säure und Wasser betrachten, und dieser Umstand erklärt den Uebergang der cyanigen Säure in Cyansäure, wie er bei der Destillation des Harnstoffs statt findet, vollkommen.

Der Harnstoff läſst sich bekanntlich als eine Verbindung von



1 Atome cyaniger Säure	$N^2 C^2 O$	}	$= N^2 C^2 O^2 H^2$
1 - Wasser	$O H^2$	}	= Cyansäure
1 - Ammoniak	$N^2 H^6$		

betrachten. Bei der trocknen Destillation geht das Ammoniak davon, und die cyanige Säure verbindet sich mit den Elementen des Wassers zu Cyansäure. Die letztere bleibt, wenn die Hitze nicht zu sehr verstärkt wird, im Destillationsgefäſs zurück (wiewohl immer mehr oder weniger ammoniakhaltig); bei einer gewissen Temperatur verwandelt sich aber die Cyansäure wiederum in cyanige Säure, wie man im folgenden Abschnitt näher entwickelt findet, und indem diese sich verflüchtigt und mit dem Ammoniak verbindet, entsteht im Halse der Retorte das vorhin erwähnte Sublimat.

Auf ähnliche Weise erklärt sich der Umstand, daſs das cyansaure Kali, sowohl das neutrale als das saure, bei Erhitzung einen Rückstand von cyanigsaurem Kali giebt.

Daſs bei Destillation des neutralen cyansauren Kali's nicht bloſs Wasser, sondern auch cyanige Säure fortgeht, wie es die Entwicklung des kohlensauren Ammoniaks beweist, hat darin seinen Grund, daſs die beiden Säuren eine ungleiche Sättigungscapacität besitzen.

Ein neutrales cyanigsaures Salz, z. B. das von Kali, hat die Zusammensetzung:

$$N^2 C^2 O + \dot{K}.$$

Neutrales cyansaures Kali dagegen besteht aus:

$N^3C^3O^3H^3 + \dot{K}$ oder aus $1\frac{1}{2}(N^2C^2O) + 1\frac{1}{2}OH^2 + \dot{K}$ und daraus sieht man, dafs $\frac{1}{2}$ Atom cyaniger Säure und $1\frac{1}{2}$ Atom Wasser, d. h. die Bestandtheile des kohlensauren Ammoniaks, unbeschadet der Neutralität fortgehen können.

Der Wassergehalt der krystallisirten Cyansäure wurde vorhin zu 21,56 Procent gefunden; diefs stimmt mit der Formel:

$$N^3C^3O^3H^3 + O^2H^4,$$

nach welcher also der Wassergehalt 2 Atome oder 21,661 Procent vom Gewicht der wasserhaltigen Säure beträgt.

Das Wasser, welches man durch Verbrennung der trocknen Säure erhält, macht dagegen, wie man leicht aus der Formel sieht, nur $1\frac{1}{2}$ Atome aus. Der Rechnung nach beträgt es 20,738 Procent vom Gewicht der trocknen Säure; durch den zweiten der obigen Versuche wurde es zu 21,46 gefunden, was nahe genug damit übereinstimmt.

Es bleibt nun noch die Frage zu berühren, ob die Elemente des Wassers in der Cyansäure als Wasser, oder ob sie nur als solche, wie Wasserstoff und Sauerstoff im Alkohol, enthalten seyen, das heifst, ob diese Cyansäure eigentlich eine wasserhaltige cyanige Säure, $= N^3C^3O^{1\frac{1}{2}} + O^{1\frac{1}{2}}H^3$, oder eine ganz eigenthümliche, den stickstoffhaltigen organischen Säuren analog zusammengesetzte Säure sey, $= N^3C^3O^3H^3$. Aus den nachher zu erwähnenden Verhältnissen, und aus dem Verhalten dieser Säure zu Schwefelsäure, und ganz besonders zu den Basen, glauben wir uns unbedingt für die letztere Ansicht entscheiden zu müssen. Kochende Schwefelsäure löst die Säure auf, ohne ihr Wasser zu entziehen, und in den genannten cyansauren Salzen findet man den ganzen Wasserstoffgehalt der Säure wieder.

Hieraus geht aber hervor, dafs diese Säure auf keinen Fall den Namen Cyansäure behalten kann, und dafs

dieser Name der ursprünglich so genannten, nachher als cyanige Säure bezeichneten Säure wiedergegeben werden mufs. Für die sogenannte Cyansäure aber schlagen wir, bis aus einem wissenschaftlicheren Nomenclatur-Princip ein besserer hervorgehen wird, einstweilen den Namen *Cyanursäure* vor, um damit zugleich ihre Beziehung zum Cyan und ihre Entstehung aus den beiden Hauptbestandtheilen des Harnes (ὄυρος) anzudeuten.

Aus diesen veränderten Begriffen von der Natur und Zusammensetzung der Cyanursäure möchte nun auch hervorgehen, dafs die Natur und Zersetzungsweise des Chlorcyans, woraus diese Säure entsteht, noch nicht hinreichend ausgemittelt ist und nothwendig eine neue Untersuchung erfordert *).

Wasserhaltige Cyansäure **).

Wir haben schon früher gezeigt, dafs bei der trocknen Destillation der Cyanursäure eine flüchtige Flüs-

*) Diefs läfst sich zum Theil aus Serullas eigenen Versuchen nachweisen (dies. Ann. Bd. 90. S. 449.). Serullas bekam nämlich bei der Verbrennung des Chlorcyans mit Kupferoxyd eine bedeutende Menge salpetriger Säure, und deshalb weniger als 1 Maafs Stickgas gegen 2 Maafs Kohlensäure. Die Menge des Cyans, aus dem Stickgas berechnet, fällt also zu klein aus. Berechnet man sie aus der Kohlensäure, so erhält man für die Zusammensetzung des festen Chlorcyans die Formel $N^3 C^3 Cl^4$, während sie, nach Serullas, $N^2 C^2 Cl^4$ ist.

Indefs bleibt auch nach dieser Berichtigung die Entstehung der Cyansäure aus dem Chlorcyan so räthselhaft wie vorhin, wenn wirklich der letztere Körper nur Chlor und Cyan enthält. Bestände derselbe aber aus Chlor und *Cyanwasserstoffsäure*, gemäfs der Formel $N^2 C^2 H^2 + Cl^4$, so würde die Entstehung der Cyanursäure sehr begreiflich seyn.

**) Unter einer wasserhaltigen Säure verstehen wir, mit Berzelius, eine Säure mit chemisch gebundenem Wasser, welches darin die Stelle der Basen vertritt.

sigkeit übergeht, welche wir für wasserfreie, isolirte cyanige Säure hielten. Sie ist damals nur unvollständig untersucht worden, wir können sie nun ausführlicher beschreiben.

Ihre Darstellung ist ganz leicht. Man erhitzt zu diesem Endzweck reine Cyanursäure, um sie von allem Krystallwasser zu befreien, füllt sie in eine kleine Retorte und erhitzt diese nach und nach, zuletzt bis zu anfangendem Glühen. An den Hals der Retorte legt man eine Vorlage, die man mit einer kalt machenden Mischung von Eis und Kochsalz umgiebt. Es geht bald eine farblose Flüssigkeit in bedeutender Menge über, die gewöhnlich von einer darin schwimmenden Substanz ein wenig unklar ist.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist *wasserhaltige Cyansäure.* Sie ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum; sie hat einen höchst durchdringenden, stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichen Geruch; sie scheint sehr flüchtig zu seyn, und sich, mit anderen Gasen gemengt, leicht und lange gasförmig zu erhalten; ihr Dampf reagirt auf Lackmuspapier stark sauer, reitzt die Augen sogleich zu starkem Thränen, und verursacht an den Händen ein heftiges Beifsen. Vor allen anderen Materien ist sie durch ihre Wirkung auf die Haut ausgezeichnet; der kleinste Tropfen, auf die Haut gebracht, erzeugt darauf, in einem Augenblick und unter heftigen Schmerzen, eine weifse Blase. Daher sind auch alle Versuche mit dieser Säure mit grofser Vorsicht anzustellen. — Der Dampf der wasserhaltigen Cyansäure läfst sich nicht entzünden.

Diese liquide Säure hat nur sehr geringe Beständigkeit, und diefs ist die Ursache, warum wir über ihre übrigen physikalischen Eigenschaften nichts anzugeben wissen. Nimmt man das Gefäfs, worin sie sich condensirt hat, aus der Kältemischung heraus, so wird die Säure, sobald das Gefäfs die gewöhnliche Lufttemperatur anzuneh-

nehmen anfängt, trübe, milchigt, sie fängt an zu kochen verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend von selbst, und es entstehen nun in der breiartig gewordenen Masse hinter einander so heftige Explosionen, daſs sie umhergeschleudert wird, und man jeden Augenblick das Zerspringen des Gefäſses befürchtet. Die Säure findet man hierauf in eine trockne, feste, geruchlose, schneeweiſse Substanz verwandelt. Zu dieser merkwürdigen, von Luft und Feuchtigkeit unabhängigen Veränderung sind, bei gewöhnlicher Temperatnr, kaum 5 Minuten Zeit erforderlich. Als eine Portion der Säure in einem wohl verschlossenen Glase in Eis von 0° stehen gelassen wurde, erlitt sie auch bei dieser Temperatur dieselbe Veränderung, jedoch ohne Explosionen. Schon nach einer Stunde war sie in eine vollkommen trockne, sehr harte, schneeweiſse Masse verwandelt, ungefähr vom Volum der Säure, die durchaus nicht krystallinisch, aber da, wo sie am Glase festsaſs, emailartig glänzend war, und deren Form schon zu erkennen gab, daſs sich bei ihrer Entstehung kein Gas entwickelte. Es wäre möglich gewesen, daſs diese Zersetzung der Säure durch einen stärkeren Druck verhindert werden könnte, und daher wurde trockne Cyanursäure in den einen Schenkel einer gekrümmten Glasröhre eingeschmolzen und erhitzt. Aber die in dem anderen Schenkel sich ansammelnde liquide Cyansäure verwandelte sich eben so schnell, unter starkem Kochen und Spritzen, in jene weiſse Substanz.

Versucht man, die Cyansäure durch eine wasserhaltige Säure aus ihren Salzen abzuscheiden, so zersetzt sie sich bekanntlich mit dem Wasser sogleich in Kohlensäure und Ammoniak. Wir leiteten nun direct den Dampf der liquiden Cyansäure in Wasser. Er wurde davon ungefähr so rasch wie Ammoniakgas absorbirt; es dauerte aber nicht lange, so fing die ganze Flüssigkeit an, kleine Blasen von Kohlensäuregas zu entwickeln, und zuletzt, unter freiwilliger Erwärmung, vollkommen aufzubrausen.

Die anfangs sauer reagirende Flüssigkeit wurde beim Verdunsten bald alkalisch, und roch während des ganzen Abdampfens nach Ammoniak. Bis zu einer gewissen Consistenz eingedampft, erstarrte sie beim Erkalten zu einer weifsen, undurchsichtigen Substanz, welche sich in Harnstoff und die weifse Substanz zerlegen liefs, in welche sich die liquide Säure für sich verwandelt. — Als wir den Dampf von liquider Cyansäure in kleine Stückchen von Eis leiteten, schmolz es rasch, die entstehende Flüssigkeit nahm in hohem Grade den Geruch der Säure an, und entwickelte, so lange sie kalt gehalten wurde, nur einzelne Gasblasen. Sie war also eine Auflösung von wasserhaltiger Cyansäure in Wasser. So wie aber das Gefäfs aus dem Eis, worin es lag, herausgenommen wurde, und die umgebende Lufttemperatur anzunehmen anfing, entwickelte sie unter starkem Aufbrausen so stark Kohlensäuregas, wie bei Vermischung einer Säure mit einem kohlensauren Salz. Nach dieser Zersetzung wurde die Flüssigkeit trübe und setzte die mehr erwähnte weifse Substanz pulverförmig ab.

Aus diesem Verhalten der liquiden Cyansäure zu Wasser scheint hervorzugehen, dafs sich dabei ein Theil derselben mit dem Wasser in kohlensaures Ammoniak verwandelt, welches wiederum durch einen anderen Theil der Säure, unter Austreibung der Kohlensäure, in Harnstoff zersetzt wird, während sich noch ein dritter Theil der Säure ganz für sich in die weifse Substanz umändert.

Kehren wir nun zu dem ohne Wasser eintretenden, freiwilligen Zersetzungs-Phänomen der Säure zurück, so entstanden hier die Fragen: was ist die weifse Substanz, in welche sich die Säure verwandelt? Was wird dabei aufserdem noch gebildet? Ist diese Veränderung vom Luftzutritt abhängig? Wir wollen die Versuche angeben, deren Resultat uns keine andere Folgerung darzubieten scheint, als dafs 1) diese liquide Säure in der That denselben Wassergehalt hat, den man in der Cyanur-

säure annehmen mufs, wenn man sich ihre Elemente zu Cyansäure und Wasser zusammengepaart denkt, und dafs 2) die weifse Substanz, in welche sich die liquide Säure verwandelt, genau dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanursäure, aber andere Eigenschaften hat.

Die weifse, feste, unlösliche Substanz, in welche sich die liquide Cyansäure schnell verwandelt, ist schon früher von Einem von uns entdeckt worden *). Er erhielt dieselbe durch Zusammenreiben von krystallisirter Oxalsäure mit cyansaurem Kali. Es ist klar, dafs sie sich in diesem Falle auf dieselbe Weise, wie direct aus der isolirten Säure bildete. Sie bildet sich ferner in ziemlich bedeutender Menge bei der Darstellung der liquiden Cyansäure aus Cyanursäure, während der Condensation der ersteren in dem nicht unter 0° abgekühlten Retortenhals. Das sich hierbei in demselben absetzende weifse Sublimat ist aber zum Theil krystallisirt, und besteht grofsentheils aus noch unzersetzter Cyanursäure, die sich durch kochendes Wasser wieder ausziehen läfst. Auf diese weifse Substanz werden wir später zurückkommen.

Um auszumitteln, ob bei der Umwandlung der liquiden Cyansäure in diese weifse Substanz noch ein anderes, vielleicht ein gasförmiges Product gebildet werde, und ob dabei der Zutritt der Luft nothwendig sey, sammelten wir den sauren Dampf, so wie er von der Destillation von der Cyanursäure erhalten wurde, in Röhren über trocknem Quecksilber auf. Eine der Röhren wurde alsdann mit der Mündung in Wasser gestellt; dasselbe drang, indem es das Gas absorbirte, schnell hinein und füllte sie, bis auf eine nicht beachtenswerthe kleine Luftblase aus. Zu dem Säuregas einer zweiten Röhre wurde nur ganz wenig Wasser steigen gelassen. Es absorbirte anfangs das Gas rasch, das Quecksilber stieg, fing aber gleich darauf wieder zu sinken an, indem sich aus der Flüssigkeit mit Aufbrausen Gas entwickelte. Es

*) Dies. Ann. Bd. 91. S. 563.

war reines Kohlensäuregas, und wurde vollständig, und unter Trübung, von Barytwasser verschluckt. — Eine dritte Röhre wurde, bei einer Lufttemperatur von ungefähr + 25° C., ruhig im Quecksilber stehen gelassen. Nach kurzer Zeit war die innere Wand mit einem weifsen Anflug belegt, der nach einigen Stunden so zugenommen hatte, dafs die Röhre undurchsichtig geworden war. Das Quecksilber war bedeutend gestiegen. Nach 24 Stunden waren $\frac{2}{3}$ vom Gas verschwunden. Allein von nun an ging diefs sehr langsam, offenbar in dem Maafse, als das Gas verdünnter wurde. Nach 8 Tagen waren von 100 Theilen Gas nur noch 6 Th. übrig; als Wasser hinzugelassen wurde, entwickelte dieses von der an den Wänden der Röhre abgesetzten weifsen Substanz nur von Neuem Gas, offenbar in Folge von noch etwas unzersetzt gebliebener Säure, welches Gas sich aber nachher sämmtlich als reines Kohlensäuregas auswies, indem es bis auf einen einzigen Theil, von 100 Th., unter starker Trübung gänzlich von Barytwasser absorbirt wurde.

Die bei dem letzten Versuch erhaltenen 6 Th. Kohlensäuregas rühren offenbar von Feuchtigkeit im Quecksilber her, sind also zufällig, und es geht also aus diesen Versuchen hervor: 1) dafs bei der Destillation von Cyanursäure, welche dabei keinen Rückstand hinterläfst, aufser liquider Säure, kein gasförmiges Product entsteht; 2) dafs sich bei der freiwilligen Zersetzung der liquiden wasserhaltigen Säure kein Gas entwickelt, und überhaupt nichts weiter entsteht, als die unlösliche weifse Substanz; und 3) dafs diese Zersetzung ohne den Luftzutritt vor sich geht.

Da die liquide Cyansäure aus der Cyanursäure entsteht, ohne dafs hierbei noch ein anderes Product gebildet wird, da ferner diese letztere die Elemente des Wassers, und zwar in dem relativen Verhältnifs wie im Wasser, enthält, und da sich endlich die liquide Säure, ohne dafs ein anderes Product entsteht, oder ein ande-

rer Körper hinzukommt, in die weiſse, feste Substanz verwandelt, von der wir nachher beweisen werden, daſs sie dieselbe Wassermenge wie die Cyanursäure enthält, so folgt hieraus ganz entschieden, daſs auch die liquide Cyansäure dieselbe Wassermenge enthalten müsse. Auch ist ihre Entstehung aus der Cyanursäure vollkommen zu erklären. Diese ist $N^3 C^3 O^3 H^3$; bei Einwirkung von Wärme geht in ihr eine solche Umsetzung der Elemente vor sich, daſs sich der Wasserstoff mit der Hälfte des Sauerstoffs zu Wasser verbindet und die übrigen Elemente zu Cyansäure zusammentreten, welche mit dem gebildeten Wasser zu $N^3 C^3 O^{1\frac{1}{2}} + O^{1\frac{1}{2}} H^3$ verbunden bleibt. Diese Zusammensetzung läſst sich auch noch durch einen anderen synthetischen Versuch beweisen; leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas über cyansaures Silberoxyd, so erhält man dieselbe liquide Säure *), und diese muſs also, nach der bekannten Zusammensetzung des cyansauren Silbers und des Chlorwasserstoffgases, aus gleichen Atomen Cyansäure und Wasser bestehen.

Diese Umwandlung der Cyanursäure in die liquide wasserhaltige Cyansäure, und die Umwandlung dieser in die weiſse unlösliche Substanz, scheint uns nicht minder merkwürdig, als die Bildung von Harnstoff aus cyansaurem Ammoniak, mit welcher man diese Metamorphosen, wie wir glauben, vergleichen kann. Alle drei Körper haben genau dieselbe Zusammensetzung, aber alle drei haben verschiedene Eigenschaften, dadurch, daſs in jedem die elementaren Atome auf eine andere Weise geordnet sind. Diese Ordnung ist sehr leicht zu verändern, und dadurch können sich diese Substanzen so leicht rück- und vorwärts in einander verwandeln. Wir machen hier besonders auch aufmerksam auf die stattfindende starke Wärmeentwicklung, wenn die liquide Cyansäure zu der weiſsen Substanz erstarrt, welche Wärme eine natürliche Folge dieser Umwandlungen seyn muſs. — Die wasserhaltige

*) Dies. Ann. Bd. 81. S. 386.

Cyansäure und die Cyanursäure kann man aber nicht isomerische Körper nennen, da sie verschiedene Sättigungscapacität haben und der Wasserstoffgehalt der letzteren Säure mit in die Salze übergeht. Allein Cyansäure und Knallsäure, und auf der anderen Seite Cyanursäure und der weiße Körper sind isomerisch; wir werden daher auch letzteren *unlösliche Cyanursäure* nennen. — Diese Beispiele von gleicher Zusammensetzung und dabei verschiedener innerer Natur von Körpern scheinen uns über die Zusammensetzungsweise organischer Körper Licht zu verbreiten; sie scheinen gegen die Vorstellungsweise zu sprechen, daſs man die Elemente der organischen Körper als wirklich und nicht bloſs in der Vorstellung zu binären Verbindungen zusammengepaart betrachten müsse, daſs man also Alkohol und Aether nicht als Hydrate vom Kohlenwasserstoff, Zucker nicht als kohlensauren Kohlenwasserstoff betrachten könne. Denn so wie die liquide Cyansäure ganz andere Eigenschaften hat, als die Cyanursäure, obgleich beide aus der gleichen Atomenanzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind, eben so kann man sich vorstellen, daſs es ein wirkliches Kohlenwasserstoff-Hydrat gäbe, welches kein Alkohol oder Aether wäre, obgleich es dieselbe Zusammensetzung hätte.

Unlösliche Cyanursäure.

Unter dieser Benennung verstehen wir also die weiſse, feste Substanz, in welche sich die liquide Cyansäure verwandelt. Hinsichtlich ihrer schon oben erwähnten Bildungsweise aus cyansaurem Kali, haben wir noch hinzuzufügen, daſs wenn man dieses Salz mit gleichen Theilen krystallisirter Oxalsäure zusammenreibt und die Masse gelinde erwärmt, sie unter Ausstoſsung des Geruchs nach liquider Cyansäure breiartig, und gleich darauf wieder fest wird, und daſs sie hernach bei Behandlung mit kochendem Wasser eine bedeutende Menge unlöslicher Cya-

nursäure zurückläfst. Sie entsteht ferner in geringerer Menge bei Vermischung einer concentrirten Lösung des cyansauren Kali's mit concentrirter Salzsäure, oder bei Zersetzung dieses Salzes durch trocknes salzsaures Gas. Vermischt man dagegen dieses Salz in Pulverform mit Essigsäure, so entsteht ein Salz, welches von der Cyanursäure und Kali gebildet ist; derselbe weifse Körper scheint es gewesen zu seyn, in welchen sich die farblose Flüssigkeit verwandelte, die beim Erhitzen von cyansaurem Silberoxyd in Chlorgas erhalten wurde *).

Die unlösliche Cyanursäure zeichnet sich besonders durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, in Salzsäure und Salpetersäure aus, und dadurch, dafs sie selbst von rauchender Salpetersäure und kochendem Königswasser nicht zersetzt oder verändert wird. Von kaustischem Kali wird sie ziemlich leicht aufgelöst, und durch Verdunsten dieser Auflösung erhält man dasselbe Kalisalz, welches durch die Cyanursäure gebildet wird. Die Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak, welche bei dem Einkochen desselben bemerklich ist, scheint anzuzeigen, dafs sich dabei auch cyansaures Kali gebildet habe.

Bei der Destillation verhält sich die unlösliche Cyanursäure genau so, wie die krystallisirbare, das heifst, sie destillirt als liquide Cyansäure über.

Das Verhalten der unlöslichen Cyanursäure zu concentrirter Schwefelsäure war sehr geeignet, Aufschlufs über ihre Zusammensetzung zu geben. Wird sie damit gelinde erhitzt, so zersetzt sie sich vollständig unter Aufbrausen, und das entwickelte Gas ist reines Kohlensäuregas. In der Schwefelsäure aber findet man nachher eine gewisse Menge Ammoniak, und nichts anderes, wenn die angewandte Säure rein war. Dieses Verhalten ist also genau dasselbe, wie man es von der an Basen gebundenen Cyansäure kennt. 0,165 Grm. unlöslicher Cyansäure lieferten bei der Zersetzung mit Schwefelsäure,

*) Dies. Ann. Bd. 81. S. 386.

bei 0° und 28″ Bar., =86 C. C. kohlensaures Gas, welche 43 Cyangas entsprechen, d. h. auf 100 Th. unlösliche Cyansäure =60,606 Cyan. Diefs ist aber genau die Quantität, welche in der unlöslichen Cyanursäure enthalten seyn mufs, nach der Supposition, dafs man sie als eine Verbindung von gleichen Atomen Cyansäure und Wasser betrachten könne.

Ihre Zusammensetzung ist ferner durch die Analyse mit Kupferoxyd bestätigt worden. Es war schwer, sie vollkommen von hygroskopischer Feuchtigkeit zu befreien. Wir nahmen dazu vorzugsweise diejenige, welche durch Erstarren der liquiden Cyansäure entstanden war. — Mit Kupferoxyd geglüht, lieferte sie Kohlensäure- und Stickgas in dem Verhältnifs =2 : 1.

0,100 Grm. lieferte, bei +17°,5 und 27″ 7‴ Barometerstand, =80 C. C. Gas.

Dieselbe Gasmenge lieferte eine zweite gleiche Quantität.

0,130 Grm. gaben ferner 0,030 Grm. Wasser, =23,076 Procent Wasser.

0,460 Grm. gaben bei einem anderen Versuch 0,099 Wasser =21,53 Procent.

0,130 gaben 0,025 =19,2 Procent.

Berechnet man diese Resultate, so findet sich, dafs die unlösliche Cyanursäure genau eben so wie die lösliche zusammengesetzt ist.

Die gefundenen Wassermengen sind allerdings etwas variirend. Diefs kann aber darin seinen Grund haben, dafs die unlösliche Cyanursäure sich chemisch mit Wasser zu verbinden scheint zu einer Substanz, die sich von ersterer nur durch ihre, wenn auch nur sehr geringe, Löslichkeit in kochendem Wasser unterscheidet, woraus sie beim Erkalten in Gestalt von weifsen Flocken wieder niederfällt. Diese wasserhaltige Säure scheint sich beim längeren Kochen der unlöslichen Cyanursäure mit Wasser zu bilden, und in den meisten Fällen mit er-

sterer gemengt zu seyn. Durch starkes Austrocknen scheint sie ihr Wasser zu verlieren.

0,393 Grm. von der auflöslichen weifsen Substanz, bei 100° getrocknet, haben 0,122 Grm. Wasser geliefert, diefs giebt 31,08 Procent. Wenn sie in der That eine Verbindung der unlöslichen Cyanursäure mit 3 At. Wasser ist, so hätte sie 32 Proc. geben müssen. Beide Zahlen stimmen so genau mit einander, dafs dieser Versuch hinreichend zu seyn scheint.

Liquide Cyansäure und Ammoniak.

Bei den früheren Versuchen über das Verhalten von Ammoniak zu der an Basen gebundenen Cyansäure, wurde angenommen, dafs ein eigentliches cyansaures Ammoniak gar nicht existire. Wir haben indessen gefunden, dafs in der That ein solches Salz existirt, ohne Harnstoff zu seyn, dafs es sich aber leicht in diesen verwandelt.

Nachdem es gelungen war, die Cyansäure in der liquiden Form darzustellen, schien es uns vor allen Dingen interessant zu versuchen, wie sich diese zu trocknem Ammoniakgas verhalten werde. — Als der Dampf der Säure in getrocknetes Ammoniakgas gelassen wurde, welches in einer weiten Glasröhre über Quecksilber gesperrt war, bildete sich sogleich, unter Erwärmung der Röhre und Condensation der Gase, ein dicker Nebel, welcher sich als eine fein krystallinische, sehr voluminöse, wollige Masse an die innere Wand des Gefäfses absetzte. Um sie in gröfserer Menge und ohne das verunreinigende Quecksilber erhalten zu können, liefsen wir nachher die beiden Gase in einem trocknen Kolben zusammentreten. Der unter Erwärmung des Kolbens sich bildende Nebel fiel als ein schneeweifses, lockeres Pulver zu Boden, und an der Mündung der Röhre, aus welcher das cyansaure Gas ausströmte, bildete sich eine dicke wollige Vegetation, welche durch die entwickelte Wärme bald zu klaren, herunterfallenden Tropfen zusammenschmolz.

Die so entstandene weifse, leichte, krystallinische Substanz ist ein wirkliches cyansaures Ammoniak. Sie löst sich leicht in Wasser auf, und diese Auflösung entwikkelt sogleich mit Säuren Kohlensäuregas, mit dem Geruch nach Cyansäure, Kali entwickelt daraus Ammoniak, Salpetersäure schlägt daraus keine Spur von Harnstoff nieder, und mit Blei- und Silbersalzen giebt sie weifse Niederschläge von cyansaurem Silber- und Bleioxyd.

Dampft man die Auflösung des cyansauren Ammoniaks ab, so dunstet sie beständig Ammoniak aus, und es bleibt zuletzt eine krystallisirte Substanz zurück, die keine der eben angegebenen Reactionen mehr zeigt, deren Auflösung in Wasser von Salpetersäure in kleinen Schuppen stark gefällt wird, und die nun reiner Harnstoff ist. Auch durch blofses Kochen, oder durch freiwillige Verdunstung der Auflösung des cyansauren Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur, verwandelt sich dieses Salz, unter Entweichung von Ammoniak, in Harnstoff. Beim Erhitzen schmilzt es leicht, unter Ausdunstung von Ammoniak, und ist nachher in Harnstoff verwandelt. Die geschmolzenen Tropfen, welche sich bei der Vereinigung der Gase bildeten, waren natürlicherweise schon Harnstoff.

Eine gewisse Menge cyansaures Ammoniak wurde über Quecksilber in Ammoniakgas stehen gelassen. Noch nach 8 Tagen war sie unverändertes cyansaures Ammoniak. Eine andere Portion blieb in einem offenen Gefäfse, nur leicht mit Papier bedeckt, stehen. Schon nach 2 Tagen war sie, während sie beständig nach Ammoniak roch, fast ganz in Harnstoff verwandelt. Jedoch ist zu bemerken, dafs sie beim Auflösen in Wasser viel unlösliche Cyanursäure zurückliefs, was zwar mit dem frisch bereiteten cyansauren Ammoniak auch der Fall ist, jedoch nicht in solcher Menge. Indessen möchte diese fremde Beimischung wohl nur zufällig seyn, da sich die Cyansäure bei allen Gelegenheiten so leicht in diese un-

lösliche Säure verwandelt; und dafs sie nachher in dem, aus dem Salze entstandenen, Harnstoff in gröfserer Menge vorhanden zu seyn scheint, könnte darin seinen Grund haben, dafs die unlösliche Säure in einer Auflösung von cyansaurem Ammoniak viel löslicher ist, als in einer Harnstofflösung.

Diese Erscheinung, dafs sich beim Zusammentreten von Ammoniak mit liquider Cyansäure zuerst wirkliches cyansaures Ammoniak bildet, und dieses sich erst beim Schmelzen, oder Kochen und Verdunsten seiner Lösung in Harnstoff verwandelt, führte auf die Idee, dafs auch auf die Weise, wie zuerst der Harnstoff künstlich dargestellt wurde, nämlich durch Zersetzung von cyansaurem Bleioxyd mit flüssigem Ammoniak, anfangs cyansaures Ammoniak gebildet werde. Diefs ist in der That der Fall, und es ist dieser Umstand früher deshalb übersehen worden, weil niemals die Flüssigkeit, sondern immer nur der nach ihrer Verdunstung zurückbleibende Harnstoff untersucht wurde. Wenn man also wasserfreies cyansaures Bleioxyd durch flüssiges Ammoniak, oder cyansaures Silberoxyd durch eine Salmiakauflösung zersetzt, so enthält die Flüssigkeit anfangs nicht Harnstoff, sondern cyansaures Ammoniak. So wie man sie kocht, entwickelt sie Ammoniak, was lange anhält, und so wie diefs aufhört, ist darin Harnstoff enthalten.

Aus diesen Thatsachen geht also hervor, dafs das cyansaure Ammoniak ein basisches Salz ist, welches sich unter Verlust von Ammoniak in Harnstoff verwandelt.

Liquide Cyansäure und Alkohol.

Die Idee, dafs sich die liquide Cyansäure in Alkohol auflösen und vielleicht unzersetzt darin erhalten werde, veranlafste uns, das Gas derselben in absoluten Alkohol zu leiten. Bei diesem Versuche wurde dasselbe rasch und vollständig absorbirt, und der Alkohol erhitzte sich so stark, dafs er zu kochen anfing; es entwickelte sich aber

kein permanentes Gas. Während dessen setzte sich in dem Alkohol in bedeutender Menge ein weifses, krystallinisches Pulver ab, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch vermehrte. — Dieser Körper ist eine Verbindung der Cyansäure mit Aether und Krystallwasser. Der Analogie und dem Sprachgebrauch gemäfs, kommt ihm also der Name *Cyanäther* zu.

Nachdem man die Flüssigkeit davon abgegossen hat, spült man ihn noch einige Mal mit kaltem Alkohol ab und trocknet ihn. Er bildet so ein schneeweifses, krystallinisches Pulver. Aber aus seiner heifsen Auflösung in Alkohol, und besonders aus einem Gemische von Alkohol mit Aether, erhält man ihn beim langsamen Erkalten oder freiwilligen Verdunsten in regelmäfsigen, prismatischen Krystallen. Sie sind klar und durchsichtig, und haben, ähnlich mehreren Salzen der vegetabilischen Salzbasen, einen eigenthümlichen perlmutterartigen Glanz.

Der Cyanäther hat weder Geruch noch deutlichen Geschmack; seine Auflösung verhält sich zu Lackmuspapier ganz neutral. In kaltem Wasser ist er kaum löslich, und die Krystalle lassen sich, gleichsam wie fettig, nur schwierig mit Wasser benetzen, weshalb sie auch leicht darauf schwimmend bleiben. In kochendem Wasser löst er sich in gröfserer Menge, jedoch nur langsam, auf; beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil in feinen, langen, undurchsichtigen, moosartig verworrenen Nadeln, niemals in soliden Krystallen, ab. Seine Auflöslichkeit in Alkohol ist schon erwähnt. Auch in kochendem Aether ist er, wiewohl nur in sehr geringer Menge, löslich. Auch von kochender Salpetersäure und Schwefelsäure wird er, wie es scheint, ohne Zersetzung dieser Säuren aufgelöst.

Charakteristisch ist das Verhalten des Cyanäthers beim Erhitzen in offner Luft. Er schmilzt leicht zu einem klaren Liquidum, welches beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Aber bei diesem Schmelzen verflüchtigt sich ein Antheil davon als geruchloser Rauch,

welcher, indem er in der Luft zu höchst feinen Nadeln krystallisirt, voluminöse, sehr leichte Flocken bildet, welche, ganz ähnlich den Zinkblumen, in der Luft des Zimmers herumfliegen. Auch auf der geschmolzenen Masse bildet sich, so wie sie zu erkalten anfängt, ähnlich wie bei erhitzter Oxalsäure, eine voluminöse wollige Vegetation. Der Dampf des Cyanäthers läfst sich entzünden und verbrennt mit ähnlich gefärbter Flamme wie Cyangas.

Diese Art von Verflüchtigung findet aber, wie bei mehreren anderen Körpern, nur in offner Luft statt. In einem verschlossenen Gefäfse verhält sich der Cyanäther anders. Erhitzt man ihn in einer Retorte, so sublimirt sich allerdings anfangs bei seinem Schmelzen eine unbedeutende Menge, aber der gröfste Theil wird zersetzt. Die geschmolzene Masse geräth, bei einer Temperatur, wobei concentrirte Schwefelsäure zu rauchen anfängt, in starkes Kochen, während dessen eine klare Flüssigkeit in ätherartigen Streifen überdestillirt und sich in der Vorlage ansammelt. Diese Flüssigkeit ist *Alkohol.* Die Masse in der Retorte wird zuletzt wieder fest, weifs, undurchsichtig. Sie ist nun reine *Cyanursäure*, die sich durch Auflösen in kochendem Wasser in farblosen Krystallen erhalten läfst. Dieses Verhalten des Cyanäthers liefs schon im Voraus mit ziemlicher Sicherheit seine, den anderen Aetherarten analoge Zusammensetzung vermuthen.

In einem Versuche lieferten 32 Th. trockner Cyanäther, bei der Destillation, 20 Th. zurückbleibende Cyanursäure. Allein diese Zahlen sind nur für eine Approximation zu halten, da der Versuch nur einmal angestellt wurde, und aufserdem bei dieser Zersetzung noch eine kleine Menge liquider Cyansäure entwickelt wird, die mit dem Alkohol übergeht, und in ihm von Neuem ein wenig Cyanäther regenerirt.

In einer heifsen Auflösung von kaustischem Kali löst sich der Cyanäther leicht auf, und er wird davon auf analoge Weise, wie die anderen Aetherarten, zersetzt,

unter Entwicklung von Alkoholdampf, der beim Kochen der Auflösung lange wegzugehen fortfährt. Die rückständige alkalische Flüssigkeit enthält nicht Cyanursäure, sondern Cyansäure, und entwickelt mit Säuren ihren Geruch und Kohlensäure.

Wir versuchten vergeblich, den Cyanäther auf indirectem Wege, nämlich durch Vermischung von concentrirter Schwefelsäure mit einer heifsen Auflösung von Harnstoff (cyansaurem Ammoniak) in Alkohol, darzustellen; wenigstens wollte aus der Flüssigkeit nichts herauskrystallisiren *).

Mit Aether scheint die liquide Cyansäure, eben so gut wie mit Alkohol, Cyanäther zu bilden. Doch ist zu bemerken, dafs der zum Versuche angewandte Aether nicht vollkommen wasser- und alkoholfrei war. Der Aether behielt nachher noch lange den starken Geruch der liquiden Cyansäure, und schon sein Dampf röthete stark das Lackmuspapier. Nach einiger Zeit schossen darin auch schöne Krystalle von Harnstoff an.

Der Alkohol, woraus sich der Cyanäther bei seiner Bereitung abgesetzt hat, riecht anfangs stark nach Cyansäure und reagirt sauer, welche Eigenschaften sich aber nach einiger Zeit verlieren; zuweilen nimmt er nachher auch einen schwachen Geruch nach Blausäure an, was zufällig ist. Beim Verdunsten desselben bleibt ein weifses Pulver zurück, welches hauptsächlich aus Cyanäther, zum Theil aber auch aus Harnstoff besteht. Mit wenigem kalten Wasser läfst sich letzterer ausziehen; allein auch hier, wie überall, wo er mit einer fremden Materie vermischt vorkommt, ist er nicht so leicht rein abzuscheiden.

*) Wasserfreie Schwefelsäure vereinigt sich unter Erhitzung mit Harnstoff zu einer festen Masse, die sich mit starker Erhitzung in Wasser löst, woraus nach längerer Zeit viele klare Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak anschiefsen.

I. 0,137 Grm. Cyanäther lieferten bei 0° und 28″ B. 117 C. C. Gas, ferner gab diese Portion 0,074 Wasser.

II. Bei einem zweiten Versuch wurden von 0,160 Grm. bei 17° und 27″ B. 140 C. C. Gas und 0,080 Wasser erhalten.

Bei zwei anderen Versuchen wurde von 0,310 Grm. Cyanäther, 0,176 Grm. Wasser erhalten. Das Mittel aller Wasserstoffbestimmungen ist 6,044 Procent. In dem Gasgemenge, welches durch die Verbrennung des Aethers mit Kupferoxyd erhalten wird, befindet sich ferner Kohlensäure zum Stickgas in dem Verhältnifs = 4 : 1.

Berechnet man obige Resultate auf die Weise, dafs man $\frac{1}{3}$ des erhaltenen Gasvolumens als Cyan und $\frac{2}{3}$ als Kohlenstoff betrachtet, so erhält man, wenn man erwägt, dafs die Hälfte des Kohlenstoffs schon mit in dem Cyan begriffen ist:

37,889	38,30	Cyan
17,956	17,75	Kohlenstoff
6,044	6,04	Wasserstoff
38,111	37,91	Sauerstoff
100,000	100,00.	

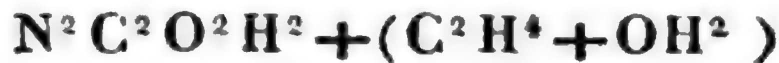
Berechnet man diese Zahlen auf Atome, indem man zum Cyan die Sauerstoffmenge hinzu addirt, welche zu seiner Verwandlung in Cyansäure nöthig ist, so findet man, dafs der Cyanäther eine Verbindung von gleichen Atomen Cyansäure, Wasser und Alkohol ist, entsprechend der Formel:

$$N^2 C^2 O + O H^2 + (C^2 H^4 + O H^2),$$

welche die procentische Zusammensetzung giebt:

Cyansäure	51,628
Wasser	13,508
Alkohol	31,864
	100,000.

Der Cyanäther ist demnach Harnstoff, worin das Ammoniak durch 1 Atom Alkohol vertreten ist. Er läfst sich indefs auch als eine Verbindung von Cyanursäure und Alkohol ohne Wasser, oder Aether mit Wasser betrachten, wie leicht aus der obigen Formel zu ersehen, da dieselbe sich auch so schreiben läfst:



$$N^2C^2O^2H^2 + (C^2H^4 + OH^2)$$

oder

$$N^2C^2O^2H^2 + (C^2H^4 + \tfrac{1}{2}OH^2) + \tfrac{1}{2}OH^2.$$

Ersterer entspricht die procentische Zusammensetzung:

Cyanursäure	65,136
Alkohol	34,864
	100,000

letzterer:

Cyanursäure	65,136
Aether	28,110
Wasser	6,754
	100,000.

Bei der Destillation des Cyanäthers gehen, wie bereits erwähnt, Alkohol und liquide Cyansäure über, und 62 Procent feste Cyanursäure bleiben zurück. Entstände hiebei keine liquide Cyansäure, so würde man 65,14 Procent Cyanursäure erhalten haben. Man sieht, der Versuch stimmt sehr gut mit der Theorie.

Die Zersetzung dieses Aethers zeigt auch, wie passend die Vergleichung desselben mit dem Harnstoff ist, da er sich dabei ganz analog wie dieser verhält, und ein zweites Beispiel von der Umwandlung der Cyansäure in Cyanursäure liefert.

II. *Ueber die krystallographische Bezeichnung der Formen des klinorhombischen Systems; von Prof. Dr. Franz v. Kobell in München.*

Es herrschen unter den Krystallographen gegenwärtig zwei verschiedene Ansichten, den Zusammenhang der Formen des klinorhombischen Systems und ihre Verhältnisse zu einer gewählten Grundgestalt nachzuweisen und zu bezeichnen. Die eine beruht auf der Annahme eines rechtwinklichen, die andere auf der Annahme eines schiefwinklichen Axensystems. Wenn es auch zum Zweck einer mathematischen Bestimmung der Krystallformen, ihrer Winkel und Verhältnisse ziemlich gleichgültig ist, ob man von rechtwinklichen oder schiefwinklichen Axensystemen ausgeht, so ist doch ein wesentlicher Unterschied, welche Methode man befolgt, wenn es sich darum handelt, einen allgemeinen Grundcharakter der Krystallbildung, eine Theorie ihrer Entstehung und den nähern Zusammenhang der Krystallsysteme selbst aufzufinden und festzustellen. Bei der einfachsten und natürlichsten Betrachtungsweise des tesseralen, quadratischen oder tetragonalen, rhomboëdrischen und rhombischen Systems wird man unzweideutig auf rechtwinkliche Axensysteme hingewiesen, und daraus kann man wohl auf eine ähnliche Grundlage bei den übrigen Systemen schliefsen, wenn sie auch bis jetzt, zumal in dem klinorhomboidischen System, nur schwierig aufzufinden ist. Der berühmte Prof. Weifs, welchem die Krystallographie einen grofsen Theil ihrer jetzigen Ausbildung verdankt, hat durch die krystallographische Untersuchung mehrerer Specien des klinorhombischen Systems und durch die genauesten Analysen ihrer Formen dargethan, dafs auch in diesem rechtwinkliche Axensysteme mit Vortheil eingeführt werden können. Die

Stammform, welche er für die bestimmten Krystallreihen gewählt hat, ist das von ihm benannte *Hendyoëder.* Alle vorkommenden oder möglichen Flächen der Krystallreihe bezeichnet Weifs durch Bestimmung ihrer Lage mittelst der Linien a, b und c in Beziehung auf die gewählte Grundgestalt. Die Veränderungscoëfficienten werden den a, b und c immer beigesetzt und der Ausdruck für die bestimmte Fläche in Klammern gebracht. So ist z. B. beim Augit die Fläche

$$o=[4a:3b:12c].$$

Wiewohl diese Bezeichnungsmethode die Lage irgend einer Krystallfläche vollkommen genau bestimmt, so steht sie doch in mehreren Rücksichten derjenigen nach, welche Mohs, Haidinger etc., und vorzüglich Naumann eingeführt haben. Da aber diese Krystallographen im klinorhombischen System ein schiefwinkliches Axensystem *) und die klinorhombische Pyramide zur Grundgestalt annehmen, so habe ich versucht eine ähnliche Bezeichnung mit Beziehung auf das Hendyoëder für die Formen des klinorhombischen Systems zu entwerfen. Der Gang der Entwicklung ist folgender.

Bezeichnet man das Hendyoëder als Stammform mit H, die halbe Hauptaxe mit a, die halbe im rhomboidischen Hauptschnitte liegende Diagonale des horizontalen Querschnitts mit b, und die halbe Orthodiagonale **) mit c, so leitet sich zunächst eine Reihe verschiedener Hendyoëder mit gleichem Querschnitt durch Veränderung der Axe nach einem rationalen Coëfficienten m ab.

Wird $m=0$, so entsteht eine horizontale Fläche, gleich dem Querschnitt von H.

Wird $m=\infty$, so werden die an der Klinodiagonale gelegenen obern Winkel der Endfläche $=0$, es entsteht

*) a schiefwinklich zu b.

**) Oder die halbe in dem rectangulären Hauptschnitt liegende Diagonale des horizontalen Querschnitts.

also ein offnes rhombisches Prisma mit dem Querschnitt von H.

Auf diese Weise ergeben sich:

$m<1$ $m>1$

oH . . . . . mH . . . . . H . . . . . mH . . . . . ∞H

Eine zweite Reihe von Hendyoëdern entsteht durch Veränderung der Diagonale c nach n bei gleichbleibendem a und b.

Wird $n=0$, so entsteht der rhomboidische Hauptschnitt von H oder die gleichbedeutende Fläche ∞H'∞, da es hier nicht auf die Begrenzung oder Ausdehnung, sondern nur auf die Lage der Flächen ankommt.

Diese Reihe giebt also:

$n<1$ $n>1$

∞H'∞ . . . . Hn . . . . H . . . . Hn . . . . H∞.

Für $n=\infty$ entsteht ein offnes horizontales Prisma, dessen Flächen als Rectangeln angesehen werden können, deren Neigungswinkel gleich sind den ebenen Winkeln des rhomboidischen Hauptschnitts von H. Zwei Flächen dieses Prisma's stehen vertical.

H∞ mit ∞H'∞ bezeichnet daher ein sogenanntes schiefes rectanguläres Prisma, dessen Endfläche sich zur Axe unter demselben Winkel neigt, wie die Klinodiagonale von H zur Axe.

Eine dritte Reihe von Hendyoëdern wird gebildet durch Veränderung von a und c nach m und n, bei gleichbleibendem b.

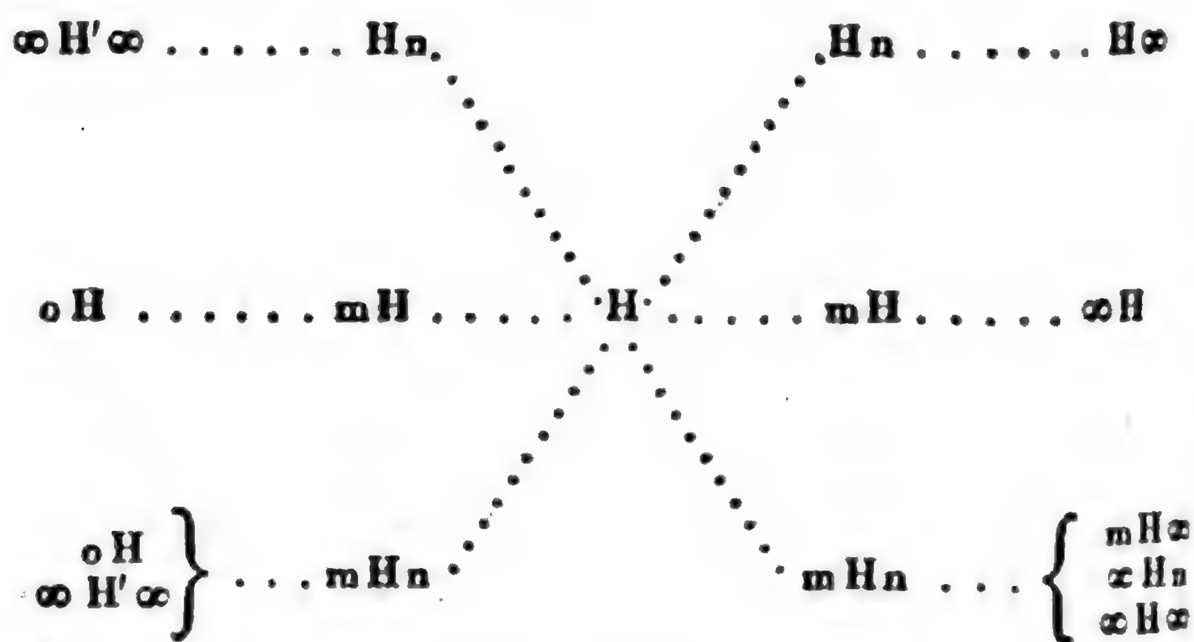
$$\left.\begin{matrix}\text{oH}\\ \infty\text{H}'\infty\end{matrix}\right\} \ldots \text{mHn} \ldots \text{H} \ldots \text{mHn} \ldots \left\{\begin{matrix}\text{mH}\infty\\ \infty\text{Hn}\\ \infty\text{H}\infty\end{matrix}\right.$$

Wird $m=0$, so entsteht eine horizontale Fläche, streng mathematisch genommen eine durch n bestimmte rhombische Fläche, krystallographisch gleichbedeutend mit irgend einer horizontalen Fläche, also 0H.

Wird $m=\infty$ und $n=0$, so entsteht eine dem klinorhomboidischen Hauptschnitt parallele Fläche $=\infty$H'∞.

Wird $n = \infty$, so entsteht ein offnes horizontales Prisma, dessen Flächen sich unter dem durch m bestimmten Winkel zu einander neigen. Zwei Flächen desselben stehen vertical. Wird $m = \infty$, so entsteht ein verticales rhombisches Prisma, welches durch n bestimmt ist. Wird $m = \infty$ und $n = \infty$, so entsteht eine dem rectangulären Hauptschnitt von H parallele Fläche $\infty H \infty$. Es wird bei dem Zeichen dieser Fläche kein Komma rechts ober dem H gesetzt, wodurch sie allgemein an der dem rhomboidischen Hauptschnitt parallelen Fläche $\infty H' \infty$ zu unterscheiden ist. Für eine bestimmte Stammform könnte man auch beide Flächen durch – und ᴗ unterscheiden, wie es im rhombischen System geschieht.

Stellen wir die entwickelten Formen zusammen, so ergiebt folgende Uebersicht:



Wenn man an einem Hendyoëder durch einen Punkt, welcher die Seitenkanten des rectangulären Hauptschnittes halbirt und durch die Eckpunkte des oberen und unteren Eckes der beiden Enden Flächen legt, so entsteht eine eigenthümliche Form, ein *Disphenoëder*, welches für jedes gegebene Hendyoëder ein bestimmtes ist. Die Seitenflächen des Hendyoëders werden dabei in rechtwinkliche Dreiecke verwandelt, und man kann diese vertical stehenden Flächen auch die Seitenflächen des Disphe-

noëders, die übrigen zur Hauptaxe geneigten aber seine Endflächen nennen. Jedes Disphenoëder hat einen horizontalen rhombischen und einen verticalen rhomboïdischen Hauptschnitt. Der erstere kommt mit dem horizontalen Querschnitte des zugehörigen Hendyoëders, der letztere mit dessen rhomboïdischen Hauptschnitte überein.

Jedes Disphenoëder kann betrachtet werden als zusammengesetzt aus dem verticalen rhombischen Prisma ∞H, und aus einem geneigten rhombischen Prisma $\overset{\infty}{H}$, welches letztere durch die Dimensionen a, b und c der Stammform H in seiner Lage und seinen Winkeln bestimmt ist.

Es lassen sich nun alle am Hendyoëder vorkommenden schiefen Zuschärfungen, oder diejenigen, welche Weifs augitartige nennt, als die Endflächen solcher Disphenoëder betrachten, und in Beziehung auf ihr zugehöriges Hendyoëder, mithin auch in Beziehung auf das Hendyoëder der Stammform bestimmen und bezeichnen. Für die Endflächen eines Disphenoëders, welches der Stammform H angehört, d. h. gleiche Dimensionen mit ihm hat, oder für ein durch diese Flächen gebildetes geneigtes rhombisches Prisma ist also das Zeichen $\overset{\infty}{H}$. Für das Disphenoëder, welches einem Hendyoëder Hn angehört, werden diese Flächen $\overset{\infty}{H}n$, für ein Disphenoëder, welches mH angehört, werden sie $m\overset{\infty}{H}$, und für ein Disphenoëder von mHn werden sie $m\overset{\infty}{H}n$. Da m und n wieder >1 oder <1, ferner $=0$ oder $=\infty$ werden kann, so ergeben sich folgende Reihen:

$\infty H'\infty$ . . . . $\overset{\infty}{H}n$ $\qquad$ $\overset{\infty}{H}n$ . . . . . $\overset{\infty}{H}\infty$

oH . . . . . $m\overset{\infty}{H}$ . . . . $\overset{\infty}{H}$ . . . . $m\overset{\infty}{H}$ . . . . . $\infty\overset{\infty}{H}$

$\left.\begin{matrix} oH \\ \infty H'\infty \end{matrix}\right\}$ . . . $m\overset{\infty}{H}n$ $\qquad$ $m\overset{\infty}{H}n$ . . $\left\{\begin{matrix} m\overset{\infty}{H}\infty \\ \infty Hn \\ \infty H\infty \end{matrix}\right.$

Wird in der oberen Reihe $n=0$, so entsteht der

rhomboïdische Hauptschnitt von H, oder die Fläche $\infty H' x$. Wird $n = \infty$, so entsteht eine Fläche, welche die Lage der Endfläche von H zur Axe hat.

Wird in der mittleren Reihe $m = 0$, so entsteht eine horizontale Fläche gleich dem Querschnitte von H, wird $m = \infty$, so entsteht ∞H.

In der unteren Reihe sind die Grenzglieder auch wie die der Hendyoëder, nur wenn $n = \infty$ entsteht $m\overset{\infty}{H} x$, das ist eine Fläche, deren Lage zur Axe von H durch m bestimmt ist.

Kommen mit den Flächen $\overset{\infty}{H}$, $\overset{\infty}{H}n$ etc. auch die zugehörigen verticalen Flächen ∞H, ∞Hn mit gleichem Werthe von n vor, so wird das Disphenoëder als *vollzählige Form* mit D bezeichnet.

Es ist also die Combination von

$$\infty H \text{ und } \overset{\infty}{H} = D$$
$$\infty H \text{ und } m\overset{\infty}{H} = mD$$
$$\infty Hn \text{ und } \overset{\infty}{H}n = Dn$$
$$\infty Hn \text{ u. } m\overset{\infty}{H}n = mDn.$$

Man kann einem solchen Disphenoëder auch eine Lage geben, wodurch es eine klinorhombische Pyramide wird, wenn man nämlich die lange Diagonale des rhomboïdischen Hauptschnittes als Hauptaxe betrachtet und senkrecht stellt. Bei einer solchen Pyramide sind dann immer vier Flächen rechtwinkliche Dreiecke.

Es fragt sich nun, ob solche Disphenoëder in der Natur wirklich vorkommen oder nicht. Wird die Frage verneinend beantwortet, so geht daraus die wichtige Schlufsfolge hervor, dafs man aus jeder bekannten augitartigen Zuschärfung oder aus jedem geneigten rhombischen Prisma das Nichtvorkommen eines verticalen Prisma's, und aus jedem bekannten verticalen Prisma das Nichtvorkommen geneigter Prismen berechnen kann.

Ist z. B. die Stammform am Orthoklas durch die Dimensionen:

a : b : c=0,4902 : 1 : 1,6912, am Augit durch
a : b : c=0,2867 : 1 : 0,9506 bestimmt, so folgt aus der schiefen Zuschärfung von 126° 52 (0) beim Orthoklas, dafs ein verticales Prisma von 81° 18′ und 98° 42′ nicht vorkommen könne, denn käme es vor, und träte es mit diesen Zuschärfungsflächen zusammen, so entstände ein Disphenoëder, und zwar D $\frac{1}{2}$.

Aus n beim Orthoklas mit dem Winkel von 90° würde folgen, dafs ein verticales Prisma von 46° 30′ und 133° 30′ nicht vorkomme, denn es entstände dann das Disphenoëder D $\frac{1}{4}$.

Aus u beim Augit mit dem Winkel von 131° 8′ würde folgen, dafs ein verticales Prisma von 110° 28′ nicht vorkomme, denn es gäbe 3D $\frac{3}{2}$.

Für 0 beim Augit mit dem Winkel von 95° 28′ könnte kein verticales Prisma von 71° 31′ 8″ erscheinen, denn es gäbe 3D $\frac{3}{4}$ u. s. w.

Kommen aber diese Disphenoëder in der Natur wirklich vor, so ist wohl ein Grund mehr vorhanden, das klinorhombische System als die hemiedrische Abtheilung des rhombischen zu betrachten. Denn denken wir uns den einfachsten Fall, wo ein augitartig zugeschärftes klinorhombisches Prisma aus dem rhombischen System ableitbar wird, so ist es der, dafs an einer Form aus P und ∞P, die Pyramide P nach anliegenden Flächen mit ∞P hemiëdrisch auftritt, und verkürzt man ∞P so, dafs seine Flächen in Dreiecke verwandelt werden, so erscheint unser Disphenoëder.

Läfst man, nach der Theorie von Weifs, das Hendyoëder aus einer horizontalen Rectangulärpyramide entstehen, so dafs seine Basis vertical steht, so wird man ein Disphenoëder erhalten, wenn an dieser Pyramide eine Rhombenpyramide von gleichen Axengröfsen nach anliegenden Flächen hemiëdrisch auftritt, und die neuen Flächen mit den verticalstehenden der Rectangulärpyramide

bis zum Verschwinden der noch übrigen der letzteren sich ausdehnen.

Taf. III. Fig. 5. und 6. zeigt diesen Uebergang. Die Flächen *d* sind die Flächen der hemiëdrischen Rhombenpyramide. Da sie gleiche Dimensionen wie die Rectangulärpyramide haben mufs, so fallen ihre Scheitelkanten mit den Höhenlinien der Flächen *o* und *r*, Fig. 5., zusammen. Verschwinden in Fig. 6. die Reste der *o* Flächen der Rectangulärpyramide durch Ausdehnung von *d* und *r*, so ist das Disphenoëder vollkommen ausgebildet.

Die Möglichkeit des Vorkommens der Disphenoëder in der Natur läfst sich zwar a priori schon annehmen, sie ist aber am Augit wirklich nachzuweisen. Es werden von Haüy an seltenen Krystallen dieses Minerals aus Piemont (*Pyroxène octovigésimal*) die Flächen *k* mit dem Zuschärfungswinkel von 146° 33′ angegeben *). Diese Flächen sind nach der obigen Bezeichnungsart $6\overset{\infty}{H}3$. Am Augit findet sich aber auch das verticale Prisma $\infty H3$ (die Flächen *f* bei Haüy), und da nichts hindert, dafs diese beiden Gestalten zusammen vorkommen können, so ist die Möglichkeit des Disphenoëders $6D3$ für den Augit dargethan.

Es lassen sich bei genauen Untersuchungen wahrscheinlich noch mehrere ähnliche Fälle auffinden, wiewohl sie im Allgemeinen sehr selten zu seyn scheinen. Diese Seltenheit hat zum Theil ihren Grund darin, dafs im klinorhombischen System die Anzahl der verticalen Prismen zur Anzahl der geneigten in einem eigenthümlichen Mifsverhältnisse steht.

Für den seltenen Fall, dafs die Abstumpfungsflächen der Seitenecken des Hendyoëders horizontale Zuschärfungskanten bilden, reichen die obigen Zeichen nicht aus, und es ist nothwendig hier die Diagonale $b = \infty$ zu setzen, während die Axe oder die Diagonale c verändert wer-

*) Die Neigung der Zuschärfungskante zur Seitenkante = 150°.

den. Verändert man die letztere, so erhält man für diese horizontalen Prismen nachstehende Reihe:

$\infty H'\infty \; \ldots\ldots \; \underset{\infty}{H}n \; \ldots\ldots \; \underset{\infty}{H} \; \ldots\ldots \; \underset{\infty}{H}n \; \ldots\ldots \; oH$

Wird $n = 0$, so entsteht eine dem rhomboïdischen Hauptschnitte von H parallele Fläche, wird $n = \infty$, so wird eine horizontale Ebene gebildet. Das Zeichen ∞ wird bei diesen Prismen am besten unter das H geschrieben, um sie von den geneigten und verticalen sogleich unterscheiden zu können.

Die Zeichen für diejenigen Flächen, welche auf der Rückseite eines Hendyoëders auftreten, können zur Unterscheidung von den für die vorderen Flächen in Klammern ( ) gebracht werden.

Durch das Zusammentreten gleichliegender Flächen der Vorder- und Rückseite für sich oder in Verbindung mit horizontalen Prismen entstehen Gestalten, welche denen des rhombischen Systems, mathematisch betrachtet, vollkommen ähnlich sind. Es scheint aber in dem Charakter des klinorhombischen Systems zu liegen, daſs diese Flächen physikalisch stets mehr oder weniger verschieden sind, was sich besonders auffallend beim Vorkommen von Blätterdurchgängen zeigt.

Erscheinen die Flächen $\underset{\infty}{H}$ oder $\underset{\infty}{H}n$ in Combination mit den Flächen $\overset{\infty}{H}\infty$ und $(\overset{\infty}{H}\infty)$, so entsteht eine Rectangulärpyramide. Die Flächen dieser Pyramide sind aber, mineralogisch betrachtet, nicht zweierlei, wie im rhombischen System, sondern dreierlei.

Treten die Flächen $\overset{\infty}{H}$ und $(\overset{\infty}{H})$ oder $m\overset{\infty}{H}n$ und $(m\overset{\infty}{H}n)$ mit gleichem Werthe von m und n zusammen, so bilden sie eine Rhombenpyramide, deren Flächen, mineralogisch betrachtet, nicht einerlei, wie im rhombischen System, sondern zweierlei sind u. s. w. Eine solche Pyramide findet sich nach Haüy an Augitkrystallen aus

dem Fafsatbale, und wird gebildet von den Flächen $\vartheta = 2\overset{\infty}{H}\frac{1}{2}$ und von den Flächen $\zeta = (2\overset{\infty}{H}\frac{1}{2})$, sie kommt mit einem verticalen Prisma μ und mit $\infty H \infty$ vor. (S. Haüy's Atlas, Taf. 67. Fig. 101.)

Die Berechnung eines vollzähligen Disphenoëders aus einer bekannten augitartigen Zuschärfung ist sehr einfach.

Setzt man den halben Zuschärfungswinkel $= \beta$ und die Neigung der Zuschärfungskante zur Axe $= \alpha$, so ist

$$tang\, b = \frac{tang\, \beta \,.\, cos\, \alpha}{R}$$

und $b =$ dem halben spitzen oder stumpfen Seitenkantenwinkel des Disphenoëders.

Die Tangente von b giebt, verglichen mit c der Stammform den Werth von n, und die Cotangente von α, verglichen mit a der Stammform, den Werth von m.

Um die Anwendung obiger Bezeichnungsmethode zu zeigen, lasse ich hier einige Beispiele folgen.

Wenn am Orthoklas die Stammform H durch die Dimensionen a : b : c = 0,4902 : 1 : 1,6912 bestimmt ist, so werden

die Flächen l, nach Weifs*), $= [a : b : \infty c] = \infty H$

$M = [b : \infty a : \infty c] = \infty H' \infty$

$Z = [3a : b : \infty c] = \infty H \frac{1}{3}$

$P = [a : c : \infty b] = \overset{\infty}{H} \infty$

$q = [3a' : c : \infty b] = (\frac{1}{3}\overset{\infty}{H} \infty)$

$x = [a' : c : \infty b] = (\overset{\infty}{H} \infty)$

*) In den Weifsischen Zeichen ist c = der halben Höhe, b = der halben Orthodiagonale und a = der halben im rhomboidischen Hauptschnitte liegenden Diagonale des horizontalen Querschnitts. Es ist übrigens leicht die Weifsischen Zeichen in die oben entwickelten zu verwandeln.

$y=[a':3c:\infty b]=(3\overset{\infty}{H}\infty)$
$n=[\ a:\frac{1}{4}b:c\ ]=\overset{\infty}{H}\frac{1}{4}$
$o=[\ a':\frac{1}{2}b:c\ ]=(\overset{\infty}{H}\frac{1}{2})$
$g=[\ b:c:\infty a\ ]=\underset{\infty}{H}$

Die Combination Taf. III. Fig. 7. erhält folgende Zeichen:

$$H,\ \overset{\infty}{H}\tfrac{1}{4},\ (H),\ (\overset{\infty}{H}\tfrac{1}{2}),\ (3\overset{\infty}{H}\infty),\ \infty H'\infty.$$

Ist am Augit die Stammform H durch a:b:c=0,2867 :1:0,9506 bestimmt, so werden die Flächen:

$s=[\ a:\frac{1}{2}b:c\ ]=\overset{\infty}{H}\frac{1}{2}$
$o=[4a:3b:12c]=3\overset{\infty}{H}\frac{3}{4}$
$\gamma=[\ a:2b:2c\ ]=2\overset{\infty}{H}2$
$u=[2a':3b:6c]=(3\overset{\infty}{H}\frac{3}{2})$
$\lambda=[6a':5b:30c]=(5\overset{\infty}{H}\frac{5}{6})$
$z=[\ a':\frac{1}{4}b:c\ ]=(\overset{\infty}{H}\frac{1}{4})$

Die Combination Taf. III. Fig. 8. erhält folgende Zeichen:

$$H,\ \overset{\infty}{H}\tfrac{1}{2},\ 3\overset{\infty}{H}\tfrac{3}{4},\ (H),\ (\overset{\infty}{H}\tfrac{1}{4}),\ \infty H\infty$$

Ist am Sphen H durch a : b : c=0,0857 : 1 : 0,7817 bestimmt, so ist:

$x=[\ a':\infty b:9c\ ]=(9\overset{\infty}{H}\infty)$
$y=[a':\infty b:17c]=(17\overset{\infty}{H}\infty)$
$s=[\frac{1}{17}a':\frac{1}{24}b:c]=(17\overset{\infty}{H}\frac{7}{10})$
$n=[\ \frac{1}{5}a':\frac{1}{4}b:c\ ]=(5\overset{\infty}{H}\frac{5}{4})$
$r=[\ a:\frac{1}{6}b:c\ ]=\overset{\infty}{H}\frac{1}{6}$
$l=[\ a:3b:\infty c\ ]=\infty H3.$

An der Kobaltblüthe, wo H durch a : b : c=0,6963

: 1 : 2,1526 bestimmt ist, erhält die Combination Taf. III. Fig. 9. das Zeichen:

H ∞, ∞ H′ ∞.

III. *Ueber die polarisirende Eigenschaft des Glimmers und einiger anderen Mineralien. Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. F. v. Kobell an den Herausgeber.*

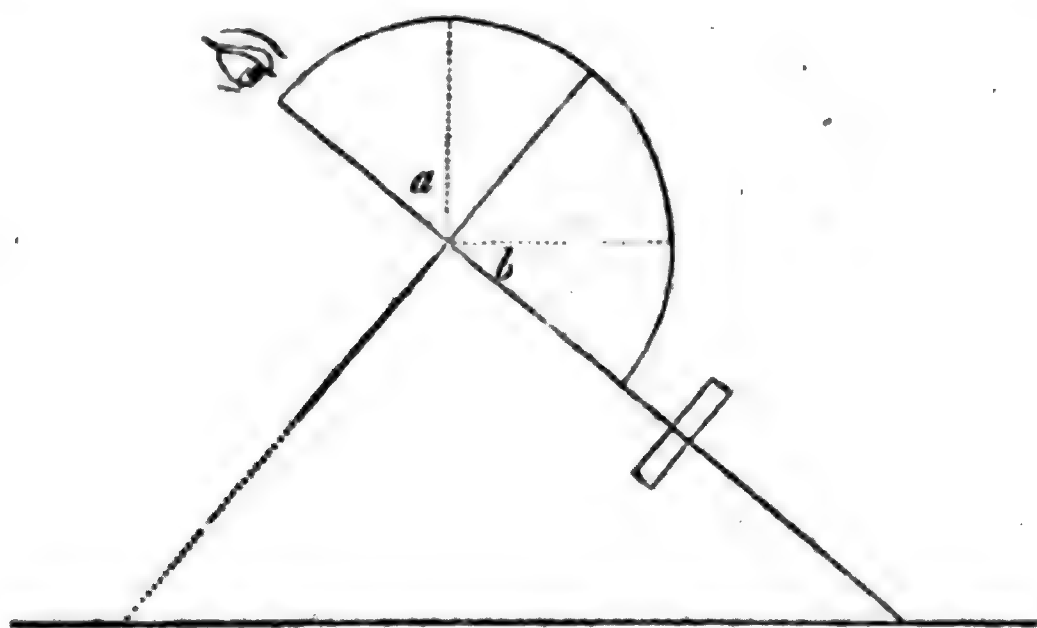
München, am 13 Dec. 1830.

— In Bezug auf den vor Kurzem überschickten Aufsatz über die polarisirende Eigenschaft des Glimmers *), erlaube ich mir, Ihnen noch folgende Bemerkungen mitzutheilen, die ich bereits am 11. dieses Monats in einer Sitzung der Academie der Wissenschaften vorgetragen habe.

Ich befestigte eine Glimmertafel an dem Krystallträger eines Wollaston'schen Goniometers, und gab ihr eine Neigung von 50° gegen einen horizontal liegenden schwarzen Spiegel. Eine auf die Axe rechtwinklig geschnittene Kalkspathplatte wurde ebenfalls mit einer Neigung von 50° zwischen den Glimmer und den Spiegel gebracht, so dafs also die Flächen des Glimmers und der Kalkspathplatte parallel lagen. Nun begann ich den Kreis des Goniometers gegen mich zu drehen, und hielt an, so wie das Bild mit dem schwarzen Kreuze deutlich erschien. Ich hatte um 45° gedreht. Ich stellte durch Zurückdrehen die Glimmertafel wieder parallel mit der Kalkspathplatte, und begann nun den Kreis in entgegengesetzter Richtung von mir weg zu drehen. Das Bild erschien wieder, als ich um 45° gedreht hatte. Dabei bemerkte ich, dafs an den Punkten, wo das deutliche Bild verschwand, die Arme des Kreuzes in zwei sich tren-

*) Man sehe S. 342. des vorigen Hefts. P.

nende Hyperbeln zerfielen, jenseits dieser Punkte sich aber wieder zu einem ähnlichen Kreuze zu vereinigen schienen, welches letztere aber sehr blafs und ohne farbige Ringe war, und um so blässer wurde, als die Glimmertafel sich der mit der Kalkspathplatte parallelen Stellung näherte, so dafs es in dieser Stellung ganz unsichtbar wurde. Es geht also daraus hervor, dafs beim Umdrehen der Glimmertafel durch vier rechte Winkel, zwei derselben das Bild deutlich, die dazwischen liegendenaber nur sehr blafs oder gar nicht zeigen. Hat man in beifolgender Figur die



Glimmertafel in den Winkel *a* oder *b* gebracht, so zeigt sich das Bild um so schöner, als dieser Winkol kleiner wird, so dafs es scheint, als würde das Bild am vollkommensten zu sehen seyn, könnte man durch die der Axe des Kalkspaths parallelen Glimmerblättchen sehen, so wie auch das Bild gänzlich verschwindet, wenn diese Blättchen auf der Axe des Kalkspaths normal stehen. Nachdem ich dieses Verhalten für den einaxigen und zweiaxigen Glimmer, so wie für den Gyps erkannt hatte, untersuchte ich noch andere blättrige Substanzen, und fand, dafs sich unter ähnlichen Umständen folgende auf gleiche Weise verhielten: Chlorit, Talk, Lithionglimmer, in Tafeln nach den vollkommenen Blätterdurchgängen gespalten, Topas nach seinen Durchgängen parallel o P, Orthoklas nach den Durchgängen parallel der Endfläche, schwe-

felsaurer Baryt nach $\infty \breve{P} \infty$, Anhydrit nach oP, Bittersalz nach $\infty \breve{P} \infty$, Bitterspath und Kalkspath durch die Rhomboëderflächen, Arragonit durch oP.

Sieht man durch den im letzten Aufsatze erwähnten zusammengesetzten Arragonitkrystall und durch die Kalkspathplatte im Polarisationswinkel auf den schwarzen Spiegel, so erscheinen die Bilder für parallele und rechtwinklig gekreuzte Polarisationsebenen zugleich neben einander. Dasselbe sieht man, wenn statt des Arragonits isländischer sogenannter Streifenspath angewendet wird, eine mehrfache Zwillingsbildung des Kalkspaths, nach dem Gesetz, Zusammensetzungsfläche parallel, Umdrehungsaxe normal einer Fläche von $\frac{1}{2}$R.

Durch Mineralien von einfacher Strahlenbrechung, wie Flufsspath, Steinsalz etc., konnte ich, wie zu erwarten war, keine Bilder sehen, dagegen bemerkte ich sie mit Verwunderung durch Platten von gewöhnlichem Glase, und zwar sehr schön durch Platten von Spiegelglas von 3 bis 4 Linien Dicke. Es war dabei gleichgültig, ob ich eine einzige solche Platte anwendete oder mehrere auf einander legte.

Um die Bilder deutlicher, und ohne durch fremdes Licht gestört zu werden, sehen zu können, ist es zweckmäfsig sich folgender Vorrichtung zu bedienen. Man befestige in einem ungefähr 3 Zoll langen, 2 Zoll im Durchmesser haltenden Rohre (siehe die nebenstehende Figur), dessen innere Seite geschwärzt ist, eine Tafel von einaxigem oder zweiaxigem Glimmer, oder von hinlänglich dickem Spiegelglas in diagonaler Stellung, und bringe in *a* eine Oeffnung an, wodurch man sieht. Dieses Rohr hält man bei Versuchen unter dem nöthigen Winkel gegen einen schwarzen Spiegel und bewegt dazwischen eine Kalkspathplatte,

in Glimmerblatt etc., bis das eine Bild erscheint. Dreht nan dann das Rohr um 90° herum, so erhält man das weite Bild. Mit diesem Apparat läfst sich auch die Polarisation, durch Brechung erzeugt, deutlich und leicht beobachten. Man befestige auf dem Boden einer Kapsel, welche das Rohr schliefsen kann, eine Kalkspathplatte und schneide unmittelbar unter derselben ein Loch in den Boden der Kapsel, wodurch das Licht einfallen kann. Man schliefse mit dieser Kapsel das Rohr und sehe auf inen schwarzen Spiegel, indem man den Winkel aufucht, wobei das Licht durchgeht. Zeigen sich die Biller, so ist es ein Beweis, dafs die Kalkspathplatte die gehörige Neigung zur Glimmertafel habe; ist dieses nicht ler Fall, so mufs man ihr diese Neigung geben. Ist dies es nun geschehen, so halte man vor die Oeffnung des Rohrs, wodurch das Licht einfällt, ein Glimmerblatt, eine Glastafel, eine etwas dicke Platte von Kalkspath (nach len natürlichen Spaltungsflächen), eine Gypsplatte, Topasplatte etc., und drehe sie nun so, dafs sie mit der eingeschlossenen Glimmertafel ungefähr einen Winkel von 15° bis 50° mache, das Rohr kann dabei horizontal, die Tafel, wodurch das Licht einfällt, vertical gestellt seyn. Man wird mit leichter Uebung den Punkt finden, wo das Bild mit dem schwarzen Kreuze sich zeigt. Dreht man wieder das Rohr um 90°, so erhält man das zweite Bild mit dem weifsen Kreuze. Ich glaube, dafs man sich dieses Apparats auch mit Vortheil bedienen kann, um zu untersuchen, ob eine Substanz überhaupt doppelte Strahlenbrechung besitze, und ob sie das Licht vollkommener oder weniger vollkommen polarisire; denn Platten von Substanzen mit einfacher Strahlenbrechung zeigen keine Bilder, wenn man das Licht durch sie einfallen läfst. Nur mufs man dabei beachten, dafs manches, z. B. das von grauen Wolken reflectirte Sonnenlicht, schon zum Theil polarisirt ist. — Dafs man die Bilder bei zweiaxigen Mineralien schon beim blofsen Durchsehen (mit nahe

gebrachtem Auge) auf einem schwarzen Spiegel bemerkt, habe ich schon im vorigen Aufsatz beim Arragonit und zweiaxigen Glimmer angegeben. Ich habe dasselbe auch am schwefelsauren Baryt, geschnitten nach oP *), und am Topas durch seine vollkommenen Durchgänge beobachtet, und zwar an ganz einfachen Krystallen. Diese Erscheinung läfst sich vielleicht durch die Wirkung einer versteckten blättrigen Structur nach pyramidalen oder sonst in der Krystallreihe möglichen Flächen erklären.

Endlich habe ich auch den nelkenbraunen Bergkrystall (Rauchtopas) für die Polarisationsversuche eben so brauchbar gefunden, als den Turmalin. Er zeigt durch die Seitenflächen des Prisma's, in ganz ähnlicher Lage wie der Turmalin am Kalkspath, Glimmer etc., die Bilder, wenn man gegen einen schwarzen Spiegel sieht. Dabei erscheint am Kalkspath das Bild mit dem schwarzen Kreuz, wenn die Streifen der Seitenflächen auf einer horizontalen Linie des Spliegels normal stehen, beim Umdrehen um 90° aber das Bild mit dem weifsen Kreuz. Aehnlich verhält sich auch der Diopsid; hier aber erscheint das schwarze Kreuz, wenn die Streifen der Seitenflächen horizontal liegen, das weifse aber beim Umdrehen um 90°. Auch der Arragonit zeigt durch die Flächen $\infty \breve{P} \infty$ und der schwefelsaure Baryt durch $\infty \bar{P} 2$ die Bilder, doch gewöhnlich nur blafs.

*) S. m. Charakteristik der Mineralien, I. Abthl. S. 84.

IV. *Thermoelektrische Beobachtungen, mitgetheilt in der Versammlung der Naturforscher und Aerzte zu Hamburg 1830; vom Professor Muncke in Heidelberg.*

Man hat bekanntlich oft von sehr geringen, den Messungen leicht entschwindenden, Repulsionen des Lichtes, der Wärme u. s. w. geredet. Um ein Werkzeug zum Messen solcher verschwindend kleinen Kräfte zu besitzen, und wo möglich ihr Vorhandenseyn durch eigene Versuche auszumitteln, liefs ich mir eine Coulomb'sche Drehwaage verfertigen, welche aus einer Halbkugel von vorzüglich hellem und klarem Glase mit einem in verticaler Richtung aufgesetzten 18 Zoll hohen und 1,25 Zoll weiten gläsernen Cylinder besteht. Letzterer ist oben mit einer in 360 Grade getheilten elfenbeinernen Scheibe bedeckt, durch welche ein oben mit einem Zeiger versehener drehbarer Stift herabgeht. An das untere Ende des Stiftes ist mit etwas Gummi ein kurzer Seidenfaden zum Anknüpfen eines Coconfadens befestigt, welcher letztere in der Axe des Cylinders bis in die Halbkugel herabhängt, und 1,5 Zoll über der hölzernen, mit Stellschrauben zur horizontalen Richtung versehenen, Bodenscheibe einen gläsernen Waagebalken trägt. Der untere Rand der Halbkugel ist in einen zwei Linien tiefen, mit Leder ausgefütterten Falz der genannten Scheibe so eingelassen, dafs man die Halbkugel mit ihrem Cylinder um ihre verticale Axe leicht drehen kann. Der Waagebalken endlich besteht aus einem acht Zoll langen Glasstäbchen von kaum 0,2 Lin. Dicke, und trägt am einen Ende ein Kügelchen von Sonnenblumenmark, etwa eine Linie im Durchmesser haltend, am andern aber ist als Gegengewicht etwas Blattgold blofs mit Gummi unordentlich festgeklebt. We-

gen seiner Feinheit biegt er sich durch dieses und sein eigenes Gewicht etwas weniges. Es gelang mir, das untere Ende des Coconfadens so in der Mitte des Waagebalkens zu befestigen, dafs dieser genau horizontal schwebt, und also aufser der Bewegung in einer horizontalen Ebene auch eine in der verticalen gestattet *). Wenn man nun berücksichtigt, dafs Bennet einen Spinnefaden mehrere tausend Male um seine Axe drehte, ohne einen mefsbaren Widerstand desselben wahrzunehmen, und von einem Coconfaden wohl das Nämliche gilt, so ergiebt sich hieraus die Feinheit des beschriebenen Apparates wohl von selbst.

Aus Mangel an Zeit zur unmittelbaren Anstellung der beabsichtigten Versuche stellte ich diesen Apparat auf einen Tisch an einem Fenster des physikalischen Cabinettes, und es war gerade damals, als Heidelberg das Glück hatte, die Versammlung der Naturforscher und Aerzte in seinen Mauern zu sehen, dafs ich eine automatische Drehung des Waagebalkens wahrnahm, indem das Kügelchen entweder nach dem Fenster gegen Osten, oder nach dem Saale gegen Westen gerichtet war, und eine dieser Richtungen wieder annahm, um welchen beliebig grofsen Winkel ich auch die Halbkugel oder den Stift mit dem Coconfaden drehen mochte. Ich zeigte sogleich

*) Da diese feine Balancirung schwierig ist und viele Zeit raubt, so band ich bei allen später gebrauchten Waagebalken die beiden Enden eines kurzen Fadens ungezwirnter Seide, wie man solche von den Knopfmachern erhält, jedes in einem Abstande von etwa 0,75 Zoll von der Mitte des feinen Stäbchens fest, und knüpfte in die Mitte der hierdurch gebildeten Gabel das eine Ende des Coconfadens, vermittelst einer Schleife, fest. Durch Verschiebung des einen oder andern Endes des Seidenfadens auf dem Glasstäbchen läfst sich letzterer leicht in eine genaue horizontale Lage bringen; und überhaupt ist die ganze Arbeit seiner Herrichtung nicht schwierig, wenn man sie auf einem glatten Tische dem hellen Lichte gegenüber vornimmt, um den Coconfaden genau sehen zu können.

die räthselhafte Bewegung meinen speciellen Bekannten v. Horner und Kämtz, aber sie waren eben so wenig als ich selbst im Stande, die Ursache derselben anzugeben. Zufällig traf es sich, dafs an allen Orten, wo ich den Apparat aufstellte, die Richtung des Waagebalkens allezeit auf den astronomischen oder magnetischen Meridian nahe genau perpendiculär war, weil die sämmtlichen gewählten Zimmer ihre Fenster nach Osten oder Westen gerichtet hatten. Um über den möglichen Einflufs dieser Meridiane Gewifsheit zu erhalten, wählte ich eine Reihe Zimmer mit entgegengesetzter Lage der Fenster, und als der Waagebalken hierauf seine frühere Richtung um 90 oder 270 Grade änderte, würde ich die Ursache des Phänomens in dem Einflusse des Lichtes gesucht haben, wenn ich nicht gleichzeitig beobachtet hätte, dafs die Drehungen eben sowohl bei Nacht als bei Tage erfolgten. Es blieb daher nichts übrig, als eine Wirkung der Wärmeströmungen anzunehmen, welches zugleich dadurch angezeigt wurde, dafs die Drehung allezeit erfolgte, wenn die äufsere Temperatur sich um 3 bis 5 Grade R. gegen die im Zimmer änderte, wobei das Kügelchen allezeit der Richtung der Wärmeströmung entgegenstand.

Um hierüber Gewifsheit zu erhalten, näherte ich der Halbkugel an verschiedenen Stellen erwärmte Körper, unter andern namentlich einen Rumford'schen blechenen Würfel mit heifsem Wasser gefüllt, und durch dieses Experiment war sogleich das ganze Räthsel gelöst. So wie nämlich die stärkere Wärme auf das Glas wirkte, wurde dieses in einem solchen Grade elektrisch, dafs es nicht blofs eine schnelle horizontale Drehung des Waagebalkens bewirkte, sondern sogar das Kügelchen mit sammt dem Waagebalken aus der Entfernung von einem Zoll bis zum Anschlagen anzog, in einigen Fällen sogleich, in andern erst nach einem mehrere Secunden dauernden Festhalten abstiefs, nach einiger Zeit der Ruhe aus der ihm mitgetheilten Entfernung abermals anzog, kurz ihm genau sol-

che Bewegungen mittheilte, als solche Kugeln zu zeigen pflegen, wenn man sie einem mit Elektricität geladenen Conductor nähert.

Die Bewegungen leichter, durch Elektricität angezogener Körper sind, bei etwas stärkerer elektrischer Spannung, von einer so eigenthümlichen Beschaffenheit, daſs ein geübter Beobachter sie von andern leicht zu unterscheiden vermag. Weil ich mir aber sogleich vornahm, die wahrgenommenen Erscheinungen weiter zu verfolgen, und mehrfache Bewegungen leichter Körper, durch Luftströmungen verursacht, bereits von Andern beobachtet sind, so suchte ich vor allen Dingen zuerst auszumitteln, ob die Luft alleinige oder mitwirkende Ursache der erwähnten Erscheinungen sey. Zu diesem Ende verfertigte ich einen zweiten Waagebalken auf die oben angegebene Weise, hing diesen unter einer Campane auf, setzte die letztere auf einen abzuschraubenden Teller der Luftpumpe und exantlirte bis auf zwei Par. Linien Differenz der Barometerprobe. Der Apparat zeigte die nämlichen Erscheinungen, und in gleicher Stärke, als der anfänglich gebrauchte, so weit hierüber nach bloſser Schätzung ohne eigentliche Messung entschieden werden kann. Eine etwas kleinere, gleichfalls für diese Versuche zugerichtete Campane von minder hellem Glase auf einem gläsernen Luftpumpen-Teller hat seitdem mehrere Monate in meinem Zimmer auf einem eigenen Gerüste gestanden, um den Einfluſs mäſsig geänderter Temperatur anhaltend wahrzunehmen. Obgleich aufangs nach dem Exantliren Alles völlig luftdicht verschlossen und gegen das Eindringen der äuſseren Luft gänzlich gesichert zu seyn schien, so muſste dennoch die Exantlirung etwa nach acht Tagen wiederholt werden, weil dann die verdünnte Luft nur noch ungefähr die Hälfte der atmosphärischen Dichtigkeit hatte. Aber auch dieser veränderliche Zustand zeigte nicht den geringsten Einfluſs auf die Drehungen des enthaltenen Waagebalkens.

In beiden exantlirten Campanen war zwar kein ab-

solutes Vacuum, und somit könnte man allerdings sagen, dafs die gänzliche Abwesenheit einer Mitwirkung der Luft auf die beobachteten Bewegungen durch diese Versuche nicht strenge erwiesen sey; allein ich glaube, dafs es eines solchen Beweises im vorliegenden Falle überhaupt nicht bedarf. Die durch Luftströmungen verursachten Bewegungen der auf die angegebene Weise verfertigten und aufgehangenen Waagebalken kann man leicht erhalten, wenn die Apparate gegen die frei von Aufsen eindringende Luft nicht hinlänglich verwahrt sind. In diesem Falle werden die Waagebalken durch das Gehen im Zimmer oder sonstige Ursachen in horizontale Drehungen versetzt, welche nach der Stärke der Einwirkung schneller oder langsamer sind, jederzeit allmälig abnehmen, und endlich den Waagebalken nach mehrmaliger Umdrehung durch einen ganzen Kreis an irgend einer willkührlichen Stelle zur Ruhe kommen lassen, aber mit diesen Drehungen haben die von mir beobachteten und der erregten Elektricität beizumessenden bei einem auffallenden Unterschiede nur eine entfernte Aehnlichkeit. Wird nämlich der Halbkugel ein mäfsig erwärmter Körper genähert, wozu selbst die natürliche Wärme des Beobachters unter geeigneten Umständen genügt, so nähert sich das Kügelchen mit unmerklich beschleunigter Geschwindigkeit der erwärmten Stelle, und bleibt dort ruhend, oder, wenn es vorübergeht, so kehrt es aus einer geringeren Entfernung, als die anfängliche war, wieder zurück, und kommt in der Regel nach einigen wenigen Oscillationen zur Ruhe. Hierbei könnten allerdings die durch Wärme erzeugten Luftströmungen eine Bewegung des Waagebalkens in der horizontalen Ebene zur Folge haben, wenn man annehmen wollte, dafs die erwärmten Schichten aufstiegen, und dafs dadurch die seitwärts befindlichen in den verlassenen Raum zu fliefsen vermocht würden; allein man mufs wohl berücksichtigen, dafs auch bei den anhaltendsten Beobachtungen zwischen den durch mehr oder weniger wirk-

same Ursachen erzeugten Bewegungen keine bestimmte Grenzscheidung bemerkbar war, indem sie vielmehr der wachsenden Stärke der wirkenden Ursache proportional an Stärke zunahmen, welches zu dem Schlusse berechtigt, dafs sie insgesammt durch eine gleiche, mehr oder minder wirksame Ursache erzeugt wurden. Wenn ich aber der Campane den mit etwa bis 50° C. erwärmten Wasser gefüllten Würfel näherte, insbesondere aber wenn ich das Rouleau aufzog und die Sonnenstrahlen auf dieselbe fallen liefs, so erfolgte sehr bald nicht blofs eine schnelle Drehung des Waagebalkens, sondern das Kügelchen desselben wurde erst nach der erwärmten Stelle hingezogen, wenn es sich nicht schon derselben gegenüber befand, fuhr dann mit Heftigkeit durch einen Raum von einem Zoll und darüber gegen die Wandung des Glases, wurde daselbst zuweilen einige Secunden festgehalten, dann zurückgestofsen, demnächst nach dieser Anziehung, oder wenn dieselbe auch nicht stattgefunden hatte, in horizontaler Ebene rückwärts bewegt, niemals aber um 180°, selten über 90°, wie stark auch seine Bewegung seyn mochte; nach einiger Zeit erfolgte dann eine abermalige Bewegung nach der erwärmten Stelle des Glases, und auch wohl eine nochmalige Anziehung durch die Wandung desselben, die auch oft erst bei der zweiten oder dritten Oscillation stattfand, und so oscillirte das Kügelchen während der fortdauernden Erwärmung um den erwärmten Raum in vielfachen Richtungen mit unleugbaren Kennzeichen einer wechselnden Anziehung und Abstofsung. Solche einander entgegengesetzte Bewegungen sind aus Luftströmungen nicht blofs nicht erklärlich, sondern stehen mit denen durch diese Ursache erzeugten in einem unverkennbaren Widerspruche.

Dafs also diese stärkeren Anziehungen des Kügelchens nicht von Luftströmungen herrühren, scheint mir hiernach völlig erwiesen, und es ist also nur die Frage, ob nicht die gewöhnlichen geringeren Bewegungen des

Waagebalkens ganz oder zum Theil dieser Ursache beizumessen seyn möchten. Auch dieses glaube ich auf das Bestimmteste verneinen zu müssen, und zwar aus folgenden Gründen. Zuerst findet, wie schon bemerkt wurde, zwischen den stärkeren und schwächeren Oscillationen keine bestimmte Grenzscheidung statt, sondern sie gehen von den geringsten zu den gröfsten gleichmäfsig steigend in einander über, so dafs man sie insgesammt der nämlichen Ursache beilegen mufs. Zweitens ist es zwar unmöglich, den Versuch im absoluten Vacuo anzustellen, und hieraus einen entscheidenden Beweis herzunehmen; da aber die Erscheinungen sich in so bedeutend verdünnter Luft, als von mir angewandt wurde, gleichmäfsig als in der von atmosphärischer Dichtigkeit zeigen, so scheint mir auch hierdurch die Sache genugsam erwiesen. Endlich drittens mufs ich selbst die Möglichkeit vorhandener Luftströmungen, namentlich bei den geringeren Schwankungen, durchaus in Abrede stellen, und diese Erörterung ist aufserdem für die richtige Würdigung der gesammten Erscheinungen von gröfster Wichtigkeit. Die später zu erwähnenden Apparate standen dem Fenster niemals näher als in einem Abstande von 3 Par. Fufs in einem grofsen Saale von 12 einander gegenüber befindlichen Fenstern, worin also ungleich stärkere Luftströmungen, als in den engen, dicht verschlossenen Apparaten stattfinden mufsten, der beschriebene Apparat mit der Halbkugel stand aber geraume Zeit mitten in einem grofsen, über 22 Fufs in's Gevierte haltenden Zimmer, folglich in mehr als 10 Par. Fufs Abstand vom Fenster. Es war mithin in allen diesen Fällen unmöglich, dafs die einander gegenüberstehenden Wandungen desselben eine so ungleiche Temperatur haben konnten, als zur Erzeugung von Luftströmungen überhaupt, viel weniger aber von solchen erforderlich gewesen wären, die den Waagebalken in Bewegung setzen, und demnächst an einer bestimmten Stelle festhalten konnten. Aber selbst ange-

nommen, die in der Richtung der Wärmeströmung liegenden Wandungen der Apparate hätten eine kaum merklich höhere Temperatur angenommen, und hierdurch ein Aufsteigen der sie berührenden Luftschichten veranlafst, so konnte jeder Berechnung nach die hierdurch in so engen und festverschlossenen Räumen erzeugte Bewegung auf keinen Fall stark genug seyn, um das oft 90° und mehrere bis 180° entfernte Holundermarkkügelchen in horizontale Bewegung zu versetzen, auf allen Fall aber wäre dieses den mechanischen Gesetzen ganz zuwider, wenn der Abstand genau 180° betrug, und doch war bei den durch den Wechsel der inneren und äufseren Temperatur bedingten Drehungen dieses der gewöhnliche Stand des Waagebalkens. Wollte man auf diese Argumentation den Einwurf gründen, dafs hiernach auch die Elektricität keine Bewegungen erzeugen könne, so ist diesem zu entgegnen, dafs diese Potenz attractiv und repulsiv wirkt, und wenn also nicht etwa ein Punkt, sondern eine Fläche an jeder der gegenüberstehenden, in der Richtung der Wärmeströmung liegenden Wände der Apparate elektrisch erregt wird, so mufs nothwendig eine Bewegung des Waagebalkens, und zwar allezeit die leichtere, nämlich in horizontaler Richtung, erfolgen. Endlich läfst sich aber aus der Kleinheit der elektrischen Spannung kein Argument hernehmen, denn eben hierin liegt das Merkwürdige der Phänomene, dafs eine so geringe Wärmedifferenz und die hierdurch erzeugte, anderweitig ganz unmefsbare Wärmeströmung dennoch hinreichend ist, um eine Elektricität zu erregen, welche die im höchsten Grade leichte Bewegung des Waagebalkens erzeugt.

Wenn also nach diesen überwiegenden Gründen sowohl die bereits erzählten, als auch die später zu erwähnenden Erscheinungen der durch Wärme erregten Elektricität beizumessen sind, so folgt hieraus von selbst, dafs die durch Mark Watt *) beobachteten Anziehungen des

*) *Edinb. Phil. Journ.* 1828.

Sonnen- und sogar des Monden-Lichtes, welche mein verehrter Freund Pfaff *) nach seinen Versuchen den Wärmestrahlen beimiſst, keine andere, als die oben beschriebenen sind, bei denen der von mir gebrauchte ungleich feinere Apparat sogleich die eigentliche Ursache richtig aufzufinden gestattete **). Man darf hiernach ferner keineswegs nach Barlocci ***) bloſs den farbigen Sonnenstrahlen eine eigenthümliche Elektricität beilegen, noch viel weniger mit Matteucci †) behaupten, die Wärme mache das Glas nicht elektrisch, sondern die Sonnenstrahlen besäſsen selbst die Elektricität. Uebrigens waren die Apparate des Letzteren, welcher den Knopf des Blattgoldelektrometers mit einer erwärmten Glastafel berührte, für solche Versuche keineswegs empfindlich genug.

Hätte ich durch die bisher erzählten Versuche nichts weiter ausgemittelt, als daſs die Wärme das Glas elektrisch mache, also die Zahl der thermo-elektrischen Erscheinungen bloſs um eine einzige vermehrt, so dürfte der Gegenstand kaum der öffentlichen Bekanntmachung werth seyn; allein das Ganze scheint mir allerdings von groſser Bedeutung zu seyn, die gemachten Erfahrungen führten mich nämlich zu der Betrachtung, ob vielleicht mehrere oder alle Körper, mithin auch diejenigen, welche die Erdkruste bilden, auf die angegebene Weise thermo-elektrisch seyn möchten, so daſs durch die wechselnde Wärme und namentlich die Sonnenstrahlen auf

*) Schweigg. Journ. Bd. LXVI.

**) Ob Fresnel's merkwürdige Beobachtungen über eine Repulsivkraft der Wärme in *Annal. de Chim. et Phys. T. XXIX. p.* 57. (dies. Ann. Bd. 80. *S.* 355.) auch unter diese Klasse gehören, wage ich nicht mit Gewiſsheit zu entscheiden. Möglich ist es wenigstens.

***) *Quarterly Journ. of Sc. New. Ser. N. II. p.* 173.

†) Ferussac, *Bulletin. Math.* 1829, *N. XII. p.* 420. Schweigg. Journ. Bd. LVIII. p. 67.

unserer Erde Elektricität erzeugt, und diese dadurch zu einem Magnete gemacht werde; eine Hypothese, welche zwar verschiedentlich, namentlich auch von Ampère, geäufsert, aber durch keine entscheidende Versuche bestätigt ist. Die Möglichkeit einer solchen Wirkung mufste schon dadurch sich der Wahrscheinlichkeit nähern, dafs einige aus dem Holze des Bodenbrettes abgegebene, an den inneren Wandungen der gläsernen Halbkugel niedergeschlagene Feuchtigkeit, wonach also die in derselben eingeschlossene Luft das Maximum ihrer Sättigung mit Wasserdampf zeigte, die elektrischen Wirkungen nicht schwächte, vielmehr zu verstärken schien, wenn dieser Schlufs anders gültig ist, da der Niederschlag allezeit nur nach directer Einwirkung der Sonnenstrahlen stattfand, denn im Schatten zog vielmehr das Holz die Feuchtigkeit wieder an.

Der Lösung des fraglichen Problems, ob die Bestandtheile der Erdrinde durch Erwärmung gleichfalls elektrisch werden, oder ob diese Eigenschaft blofs dem Glase eigenthümlich sey, stellte sich sogleich eine bedeutende Schwierigkeit entgegen, nämlich die zur Erdkruste gehörigen Körper auf eine geeignete Weise in Untersuchung zu nehmen. Vor allen Dingen fiel mir ein, die Frage zunächst in Beziehung auf das Eis zu beantworten, da dieses einen so grofsen Theil des Erdballs bedeckt, und ich benutzte daher die anhaltende grofse Kälte des vorigen Winters zu Versuchen hierüber. Zu diesem Ende liefs ich zwischen zwei metallenen Gefäfsen einen hohlen Cylinder Eis gefrieren, erwärmte dann zuerst den inneren hohlen metallenen Cylinder von Innen durch Schwämme mit heifsem Wasser getränkt, und zog diesen heraus, nachdem er sich allseitig losgelöst hatte, dann eben so den äufseren, und es glückte mir, einen schönen hohlen Eiscylinder von 10,8 Zoll äufserem und 10 Zoll innerem Durchmesser, also von 0,8 Zoll Dicke zu erhalten, welcher 18 Zoll Höhe hatte, und bei der heftigen Kälte in

iner blechenen Schüssel mit etwas Wasser sofort fest ror, so dafs er inwendig und auswärts bis an den 2 Z. bstehenden Rand der Schüssel einen zolldicken Boden on Eis hatte. Um den störenden Einflufs des Luftzuges bzuhalten, deckte ich über den Cylinder eine in ihrer Mitte durchbohrte Spiegelscheibe, und liefs diese auf dem-elben dadurch festfrieren, dafs ich bei einer Temperatur on —12° R. eiskaltes Wasser mittelst der Spitze einer Pipette zwischen die Scheibe und den oberen Rand des Cylinders fliefsen liefs, welche Operation mit solcher Leichtigkeit bewerkstelligt wurde, dafs ich das Wasser sich in dem ungleich weiten Zwischenraum ausbreiten und im Augenblicke zu Eis werden sah. Ueber das in der Mitte der Spiegelscheibe befindliche Loch wurde eine kleine, mit einem langen, oben durch einen Korkstöpsel verschlossenen Halse versehene Campane mit etwas Pomade dicht schliefsend gestellt, von dem Korke aber hing ein kurzer Seidenfaden herab, um an diesen bequem den Coconfaden zu knüpfen, welcher am andern Ende den 8 Zoll langen feinen Waagebalken mit einer Kugel von Sonnenblumenmark am einen, und etwas Blattgold zum Balanciren am andern Ende trug, so dafs derselbe 14 Z. tief unter der Glasscheibe schwebte, um einen möglichen Einflufs der letzteren zu vermeiden. Diesen so vorgerichteten Apparat stellte ich neben den oben beschriebenen auf einen gemeinschaftlichen Tisch, um das Verhalten beider mit einander zu vergleichen. Ueber vier Wochen lang setzte ich diese Beobachtungen fort, und bemerkte mit innigem Vergnügen, dafs das Eis allerdings gleiche Wirkungen mit dem Glase zeigte, indem die Kügelchen beider Waagebalken nach dem Zimmer hin gerichtet waren, wenn die Wärme in diesem die äufsere um 3° bis 4° R. übertraf, und im entgegengesetzten Falle ihre Richtung umkehrten. Die Wirkung war vorzüglich stark, wenn an heiteren Tagen die Sonnenstrahlen zwischen 9 bis 11 Uhr die Wandungen des Eiscylinders tra-

fen, aber die geringeren Wirkungen hörten auch dann nicht auf, als das Eis bei wiederkehrender Wärme zu schmelzen anfing, bis ich den Apparat aus einander nehmen mufste, um das Zerbrechen der Scheibe beim stärkeren Schmelzen des Eises zu vermeiden.

Der hiernächst construirte Apparat war ein Cylinder von dicker Pappe, 12 Zoll im Durchmesser und 10 Zoll hoch, mit einem Boden von derselben Substanz, welcher mit der eben genannten Spiegelscheibe vermittelst zwischengelegten Leders zur Abhaltung jeder Luftströmung bedeckt wurde, und in welchem der Waagebalken auf die angegebene Weise 2 Zoll über der Bodenfläche schwebte. Auch bei diesem Stoffe blieben die Drehungen nicht aus, waren jedoch ungleich schwächer als beim Eise und beim Glase.

Um eine, den Bestandtheilen der Erdrinde etwas näher stehende Substanz in Untersuchung zu nehmen, wählte ich Töpferthon, liefs aus diesem einen 14 Zoll hohen und 11,5 Z. weiten Cylinder von nahe genau 0,6 Zoll Dicke der Wandungen verfertigen, welcher blofs an der Sonne so weit getrocknet war, dafs er sich selbst und den Druck der Glasscheibe trug, hing in diesem den Waagebalken auf die angegebene Weise 4 Zoll über der Bodenfläche schwebend auf, und stellte ihn gleichfalls neben den zuerst beschriebenen gläsernen Apparat. Zum Beweise, dafs einige Feuchtigkeit die Wirkung nicht hindere, diente dabei der Umstand, dafs ich den oberen Rand des hohlen Cylinders benetzte und mit einer Lage ganz weich gemachten Thones bedeckte, um auf diesem die Spiegelscheibe zur Sicherung gegen den Luftzug festzukleben und von Aufsen zu verschmieren. Sobald der Apparat in hinlängliche Ruhe gekommen war, also vor dem Eintritte seiner sogenannten Lufttrockenheit, welche jedoch bei damals herrschender grofser Sommerwärme, obgleich im Schatten, ziemlich bald erfolgen mochte, also sobald der Unterschied der Temperatur auf seine Wan-

dungen eingewirkt hatte, zeigten sich auch bei diesem die regelmäfsigen Drehungen und Richtungen des Waagebalkens. Seit etwa der Mitte des Monats Juli bis zu Anfang Septembers habe ich diesen noch jetzt vorhandenen Apparat viel beobachtet, und neben den durch gewöhnlichen Temperaturwechsel bewirkten Bewegungen bedeutend starke dann wahrgenommen, wenn die Sonnenstrahlen selbst nur durch ein leinenes Rouleau oder unter diesem hin nur auf einem geringen Theil des Cylinders auffallend die eine Seite desselben erwärmten.

Alle bisher mitgetheilte Beobachtungen sind untrüglich und vollkommen sicher, können auch aufserdem leicht controlirt werden, sobald sich Jemand die Mühe geben will, die eben aus dieser Ursache genau beschriebenen Apparate nachzumachen. Eine Messung der Stärke, womit die elektrischen Repulsionen bei den verschiedenen Körpern den Waagebalken bewegten, könnte zwar aus dem Gewichte des Waagebalkens, seiner Länge und der Geschwindigkeit seiner Bewegung erhalten werden; die Bestimmung der letzteren würde jedoch nicht blofs schwierig, sondern wahrscheinlich ganz unmöglich seyn, da sie allzu regellos, im Allgemeinen langsam, und nur in den Fällen starker elektrischer Erregung bedeutend geschwind ist. Dürfte man auf eine nur wenig genaue Schätzung einigen Werth legen, so würde ich die elektrische Erregung des Glases durch 10, des Thones durch 4, des Eises durch 3 und der Pappe durch 1 ausdrücken. Diese Angabe gilt jedoch blofs in sofern, als die elektrischen Erregungen der vier genannten Substanzen im Maximo verglichen werden; wenn man aber berücksichtigt, dafs die Beobachtungen beim Eise blofs während der heftigen Kälte angestellt wurden, als das Glas sich minder erregbar zeigte, so möchte ich das Verhältnifs zwischen Eis und Glas durch 1 zu 2 ausdrücken. Die Temperatur hat allerdings einen grofsen Einflufs auf diese Erscheinungen, allein keineswegs in der Art, dafs die Stärke

der Repulsionen den Graden der Wärme direct proportional zu setzen wäre, so bedeutend auch die Sonnenstrahlen bei heiterem Himmel hauptsächlich zur Erregung des Glases wirken. Uebrigens aber glaube ich, namentlich während der grofsen Hitze der Monate Juni und Juli, eher eine Verminderung als eine Vermehrung der Erregungsfähigkeit des Glases und auch des Thones wahrgenommen zu haben; am merkwürdigsten aber schien es mir, dafs sowohl beim Glase, als auch beim Eise die Bewegungen des Waagebalkens erfolgten, wenn bei einer Temperatur von —18° R. die Wärme im Saale um 3° bis höchstens 5° von der äufseren verschieden war.

Somit haben also nicht blofs die oben erwähnten Beobachtungen anderer Physiker durch die hier mitgetheilten Versuche eine bestimmte Deutung erhalten, sondern es ist auch factisch erwiesen, dafs durch den täglichen Wechsel der Temperatur und hauptsächlich den Einflufs der Sonnenstrahlen Elektricität in den untersuchten Körpern erregt wird. Wenn man nun überlegt, dafs unter diesen auch Eis und Thon sind, so scheint es mir nothwendig anzunehmen, dafs eben diese und ihnen verwandte Substanzen auch auf unserer Erde einer gleichen Einwirkung, namentlich durch das regelmäfsig wechselnde Auffallen der Sonnenstrahlen, unterworfen sind. Die hierdurch erzeugte elektrische Erregung kann an jedem einzelnen Orte nicht anders als geringe seyn, wie sie auch bei einem einzelnen Volta'schen Elektromotor sich kaum wahrnehmbar zeigt; wenn man aber die Gröfse der in Conflict kommenden Oberfläche, namentlich die unermefslichen Eisfelder unter höheren Breiten berücksichtigt, so kann man nicht wohl umhin, diese Wirkung für bedeutend genug zu halten, um den Magnetismus der Erde daraus abzuleiten, und es wäre dieses dann die von Ampère hypothetisch angenommene stete Strömung der Elektricität von Osten nach Westen, erzeugt durch den täglichen Umlauf der Sonne. Es bietet sich hierbei sogleich

eine Bemerkung dar, welche zu nahe liegt, als dafs sie übersehen werden könnte. Ist nämlich die durch Temperaturerhöhung erregte Elektricität die positive, oder darf man vielmehr annehmen, was ungleich wichtiger ist, aber auch aus den Versuchen unmittelbar hervorgeht, dafs der die Erde umkreisende elektrische Strom dem Fortgange der täglichen Erwärmung der Erdkruste durch die Sonnenstrahlen folge, so mufs, in Gemäfsheit der durch Erfahrung begründeten elektro-magnetischen Gesetze, der astronomische Nordpol der Erde südpolarischen Magnetismus erhalten, wie sich dieses auch in der Wirklichkeit findet. Die täglichen Variationen der Declinationsnadel fallen gleichfalls mit dieser Erklärung unmittelbar zusammen, in wiefern aber die sonstigen Veränderungen des tellurischen Magnetismus damit in Einklang zu bringen sind, mufs ferneren Untersuchungen anheim fallen.

V. *Ueber eine Methode die Variationen in der Richtung der tellurisch-magnetischen Kraft zu messen, und über einige Anwendungen derselben; von Ludwig Moser.*

Wenn es sich darum handelt, die Veränderungen der Declination zu finden, so kann diefs direct geschehen, sobald die angewandte Nadel eine Länge hat, die der Kleinheit dieser Veränderungen entspricht. Aber ein solches directes Verfahren ist nicht mehr möglich, wenn die Variationen der Neigung beobachtet werden sollen. Die Unsicherheit des Ablesens überwiegt so geringe Gröfsen als diese Variationen in unseren Breiten sind, und man mufs daher eine Methode haben, wodurch dieselben hinlänglich vergröfsert werden. Denn wichtig sind die täglichen und jährlichen Veränderungen der Inclination; ja sie haben eine Seite der Bedeutung, die denen der Decli-

nation abgeht, in sofern sie zugleich auf die *Intensität* der tellurischen Kraft, die an einer horizontalen Nadel gemessen wird, influiren. Viele Beobachter sind gar nicht der Meinung, der Intensität eine Variation zu gestatten; sie setzen alle Veränderungen der horizontalen Kraft der Erde auf Rechnung einer vergröfserten oder verminderten Neigung, und so lange uns Beobachtungen der letzteren abgehen, wie es bis jetzt der Fall ist, kann man eine solche Annahme weder bestätigen noch verwerfen.

Die Veränderungen der Declination stehen in einer offenbaren Beziehung zum Lauf der Sonne; es ist möglich, dafs die Sonne selbst einen directen Einflufs darauf ausübe. Ob diefs jedoch der Fall ist, läfst sich erst mit einiger Sicherheit behaupten, wenn das Phänomen der Variationen in seiner Totalität in der Inclination, Intensität und Declination, nicht blofs in dieser letzteren allein, vor uns liegt. Es ist z. B. leicht denkbar, dafs alle die Erscheinungen in eben der Verbindung mit dem Sonnenlaufe stehen, als man es von der Declination weifs. Freilich ist das Maximum und Minimum der Intensität im Allgemeinen Abends und Morgens, und nicht, wie bei der Abweichung, Mittags und Morgens, aber das kann nur scheinbar seyn, und daraus entstehen, dafs wir die ersteren nicht rein darstellen, d. h. von den Veränderungen der Kraft die der Neigung nicht sondern. Bis diefs geschehen, sind Beobachtungen über die Variationen der Intensität von der Bedeutung nicht, die sie haben könnten, sind vorläufig immer nur Materialien, von denen die Zeit lehren mufs, wie sie zu verwenden seyen. Aus solchen Gründen sehe ich mich veranlafst, hier eine Methode aus einander zu setzen, die von Biot angegeben ist, und die darauf ausgeht, die Veränderungen, sei es der Inclination oder der Declination, so zu vergröfsern, dafs sie in allen Fällen beobachtet werden können. Diese Methode ist bekannt genug, Biot hat sie in den *Annal. de Ch. et de Ph. T. XXIV. p.* 140. angegeben, einige Beob-

Beobachter sie späterhin angewandt, und namentlich hat Christie von ihr schon eine interessante Anwendung zur Bestimmung des Einflusses der Wärme auf den Magnetismus gemacht. Nichts desto weniger ist diese Methode noch ganz so geblieben, wie sie Biot ursprünglich entwickelt hat, dessen Darstellung aber nur darauf gehen soll, das Princip der Methode nachzuweisen und festzustellen, aber womit ich nicht glaube, daſs er der Praxis die nöthigen Formeln an die Hand zu geben beabsichtigte, welches auf dem Wege, den er eingeschlagen hat, nicht auszuführen seyn wird. Um nämlich zu berechenbaren Ausdrücken zu gelangen, hat Biot sich genöthigt gesehen, Voraussetzungen zu machen, die nicht genau sind, und die im Ganzen dem practischen Physiker nicht einmal zu Statten kommen. So nimmt derselbe in jeder Hälfte des Magneten nur einen Punkt an, welcher wirke, und worin die gesammte magnetische Kraft dieser Hälfte concentrirt gedacht werden könnte. Wenn Magnete in endlicher Entfernung auf einander wirken, so ist diese Annahme nicht richtig, aber auch auſserdem nicht von Nutzen, da die Stelle, wo man sich im Magneten alle Kraft sollte vereinigt denken, practisch nicht zu finden ist, noch, wie es scheint, nach der Art wird gefunden werden können, die Christie dazu vorgeschlagen hat, und die mir nicht hat gelingen wollen. Christie nämlich legt den Magneten, dessen magnetischer Schwerpunkt ermittelt werden soll, von Osten nach Westen, und bringt eine kleine Magnetnadel darüber. Der gesuchte Punkt soll nun derjenige seyn, über dem senkrecht die Magnetnadel keine Abweichung von ihrer ursprünglichen Lage durch den Magneten erhält. Auf solche Weise aber wird man den Punkt nicht finden, oder besser gesagt, man wird so viele verschiedene finden, als man die Nadel verschieden hoch über dem Magneten anbringt, man wird ferner eben so viele verschiedene Punkte finden können, als man verschiedene Nadeln zur Ausmittlung desselben

anwendet. Die Unmöglichkeit, die Stelle des magnetischen Schwerpunkts zu finden, verhindert die Anwendbarkeit von Biot's und Christie's Formeln, welche auf diese Gröfse ganz basirt sind. Biot setzt ferner voraus, die Wirkung der magnetischen Kraft in die Ferne geschehe nach den reciproken Quadraten. Freilich ist diese Annahme bei Biot nicht unumgänglich, er hätte irgend eine andere Potenz nehmen können; aber entscheiden müfste man sich für eine, wenn man die Ausdrücke entwickeln will. Die vorliegende Methode hat hier den Vortheil, von der erwähnten Potenz ganz abstrahiren zu können, und dieser Vortheil mag doch wohl ein reeller seyn, da, so viel Analogieen auch für die zweite Potenz sprechen, experimentell doch hierüber noch nichts Gewisses ermittelt worden.

Ich glaube, dafs im Allgemeinen das einzig sichere Verfahren, irgend eine Gröfse durch die wechselseitige Wirkung mehrerer Magnete zu bestimmen darin besteht, diese Gröfse in Form einer convergenten Reihe nach einem Variabeln zu entwickeln, den man in jedem vorliegenden Fall verändern kann, und durch dessen Veränderung man sich so viele Gleichungen bildet, als es zur Bestimmung der Coëfficienten bedarf. Dieses Verfahren ergiebt sich als ein nothwendiges durch die Unkenntnifs, in welcher wir, hinsichts der Vertheilung des Magnetismus in jedem Magneten, noch sind. Aber eine wesentliche Bemerkung ist hier zu machen; mit der blofsen Entwicklung solcher Reihen ist noch nicht Alles geschehen: denn mögen sie mit Bezug auf den Veränderlichen nach welchem sie geordnet sind, convergent seyn, wie es z. B. die später zu entwickelnden gewifs sind, die nach den Potenzen des Sinus eines sehr kleinen Winkels fortschreiten, so sind doch die Coëfficienten in diesen Reihen Gröfsen, deren Werth sich in der Regel auch nicht einmal ungefähr schätzen läfst. Hier ist also die Schwierigkeit vorhanden, in dem einzelnen Falle ermit-

teln zu können, wie viele Glieder der Reihe den Werth derselben hinlänglich genau darstellen. Um diese Schwierigkeit zu lösen, werde ich zeigen, daſs immer ein Coëfficient der aufzustellenden Reihen sich auf eine ganz andere Art bestimmen läſst, und dann jede Unsicherheit verschwinden macht. Noch weiter läſst sich das ganze Verfahren einer andern Art der Probe unterwerfen, die in sofern von Bedeutung ist, als man sich der durch dasselbe bestimmten Coëfficienten anderweitig bedienen wollte. Diese Coëfficienten nämlich sind Functionen der Vertheilung des Magnetismus in den angewandten Nadeln, und können daher dazu dienen, irgend ein hierüber aufgestelltes Gesetz zu prüfen, oder wenn man sich über die Form der Function einigt, welche die Vertheilung ausdrückt, deren Constanten jedem einzelnen Falle anzupassen. Man kann sich nämlich so viele Gleichungen verschaffen, als zur näheren Bestimmung irgend einer aufgestellten Form für die Vertheilung nöthig seyn sollten, und ein solches Mittel ist bis jetzt noch nicht eigentlich vorhanden. Denn das gewöhnliche Verfahren, dessen sich auch Coulomb bedient hat, durch Davorschwingen einer Nadel vor dem Magneten, dessen Vertheilung kennen zu lernen, wird allgemein als ein ziemlich precäres angesehen. Die Wichtigkeit aber, die Vertheilung der Kraft in einer Nadel kennen zu lernen, ist so einleuchtend, daſs es überflüssig ist, hier nur das Eine hervorzuheben, welches eine solche Kenntniſs augenblicklich ergeben würde, die Bestimmung der absoluten Intensität des Magnetismus der Erde.

Es sey ab eine Magnetnadel um ihren Schwerpunkt c beweglich, $a'b'$ ein festliegender Magnet, dessen Ende b' abstofsend auf den Pol b wirke. Die Entfernung beider Centra oder die Linie cc' sei $=r$. Man bezeichne mit $\mu\mu'$ Functionen, welche die Vertheilung des Magnetismus in der Nadel und im Magneten $a'b'$ ausdrücken, wo $\mu\mu'$ Functionen seyn werden von x, x', d. h. von den Entfernungen des Punktes, dessen Intensität gesucht wird vom Mittelpunkt der Nadel oder des Magneten. Me sey die Richtung des magnetischen Meridians, und endlich sey $\angle bcb'=z$, $\angle b'ce=i$.

Die Aufgabe ist, den Winkel z zu finden, d. h. den Ruhepunkt der Nadel, die von entgegengesetzten Kräften, von der anziehenden Kraft der Erde und von der abstofsenden des Magneten getrieben wird.

Ist φ die magnetische Kraft der Erde, setzt man $\int \mu x dx = h$, und bildet, wie es in der Figur der Fall ist, die Richtung der Nadel mit dem magnetischen Meridian den Winkel $z-i$, so ist das Drehungsmoment der Nadel $\varphi h \sin(z-i)$. Um die Kraft zu finden, mit welcher der feste Magnet auf die Nadel wirkt, betrachte man die Wirkung zweier Schnitte x und x' (beide Gröfsen von den Mittelpunkten an gerechnet) auf einander. Ihre Entfernung ist $[(r-x')^2+x^2-2(r-x')x\cos z]^{\frac{1}{2}}$. Bezeichnet man mit f die Wirkung zweier als Einheit genommenen Mengen von Magnetismus in der Einheit der Entfernung, und nimmt man an, die magnetische Kraft wirke umgekehrt, wie die $n$te Potenz der Entfernung, so ist die Wirkung von

$$x \text{ und } x' = \frac{f.\mu.\mu'}{[(r-x')^2+x^2-2(r-x')x\cos z]^{\frac{1}{2}n}}.$$

Um das Drehungsmoment zu erhalten, mufs man diesen Ausdruck mit $x\,dx\,dx'$ multipliciren und ein zweifaches Integral für die ganze Länge beider Magnete nehmen, wodurch man erhält:

$$\iint \frac{f.\,\mu\mu' x\,dx\,dx'}{[(r-x')^2+x^2-2(r-x')x\cos z]^{\frac{1}{2}n}}$$

Diese Kraft mufs nun rechtwinklig zerlegt, d. h. mit

$$\frac{(r-x')\sin z}{[(r-x')^2+x^2-2(r-x')x\cos z]^{\frac{1}{2}}}$$

multiplicirt werden, um die Kraft nach der Richtung der Bewegung der Nadel zu bekommen. Somit ergiebt sich die Gesammtwirkung des festen Magneten auf die Nadel

$$\sin z \iint \frac{f.\,\mu\mu' x(r-x')dx\,.\,dx'}{[(r-x')^2+x^2-2(r-x')x\cos z]^{\frac{1}{2}(n+1)}} \qquad \text{(D)}$$

Bezeichnet man der Kürze wegen $f\mu\mu' x(r-x')$ mit $\psi(x_{,}x')$, $(r-x')^2+x^2$ mit p, $(r-x')x$ mit q, so erhält man als Bedingungsgleichung des Gleichgewichts:

$$\varphi h \sin(z-i) - \sin z \iint \frac{\psi(x_{,}x')\,dx\,dx'}{(p-2q\cos z)^{\frac{1}{2}(n+1)}} = o.$$

Es kommt nun darauf an das zweite Glied dieser Differenz in eine convergente Reihe nach z darzustellen. Zu dem Ende setze man für $\cos z$ $1-2\sin^2\frac{1}{2}z$, so geht

$$\iint \frac{\psi(x_{,}x')\,dx\,dx'}{(h-2q\cos z)^{\frac{1}{2}(n+1)}}$$ über in

$$\iint \frac{\psi(x_{,}x')\,dx\,dx}{(p-2q)^{\frac{1}{2}(n+1)}} = N \iint \frac{\psi(x_{,}x')q\,.\,dx\,dx'}{(p-2q)^{\frac{1}{2}(n+3)}} \sin^2\tfrac{1}{2}z$$

$$+N_{,} \iint \frac{\psi(x_{,}x')q^2\,.\,dx\,dx'}{(p-2q)^{\frac{1}{2}(n+5)}} \sin^4\tfrac{1}{2}z - \text{etc.}$$ oder in

$$A - B\sin^2\tfrac{1}{2}z + C\sin^4\tfrac{1}{2}z - \text{etc.}$$

Die Gröfsen $N\,N'$ etc. sind numerische Coëfficienten,

die von n abhängen; für $n=2$ wird $N=6$, $N_{,}=30$ etc.
Die Bedingung des Gleichgewichts wird auf diese Weise

$$\varphi h \sin(z-i) = A \sin z - B \sin^2 \tfrac{1}{2} z \,.\, \sin z + C \sin^4 \tfrac{1}{2} z \sin z - \ldots \quad (1)$$

oder wenn man durch φh dividirt

$$\sin(z-i) = a \sin z - b \sin^2 \tfrac{1}{2} z \sin z + c \sin^4 \tfrac{1}{2} z \sin z - \ldots \quad (2)$$

Für kleine Werthe von z ist diese Entwicklung nach Potenzen von $\sin^2 \frac{1}{2} z$ sehr passend, für gröfsere Werthe von z, und namentlich für solche, die nahe an $90°$ liegen, wird es besser seyn

$$\iint \frac{\psi(x_{,} x') \, dx \, dx'}{(p - 2q \cos z)^{\frac{1}{2}(n+1)}}$$

ohne Weiteres zu entwickeln, und die Bedingung des Gleichgewichts dann so auszudrücken:

$$\varphi h \sin(z-i) = A_{,} \sin z + B_{,} \sin z \cos z + C_{,} \sin z \cos^2 z + \ldots \quad (3)$$

In dem einen oder dem andern Falle nun kann man i successive verändern, die dazu gehörigen beobachteten Werthe von z in eine der vorigen Gleichungen substituiren, und sich so viele Gleichungen verschaffen, als man Unbekannte A, B, C oder $A_{,}$, $B_{,}$, $C_{,}$ ... angenommen hat. Ihren Werth giebt dann die Elimination. Die Gröfse φh erhält man durch die Schwingungsdauer der Nadel, ist diese $=t$, ihr Moment der Trägheit $=m$, so findet bekanntlich zwischen t und φh die Gleichung statt:

$$\varphi h = \frac{\pi^2 m}{t^2}.$$

Uebrigens braucht man φh nicht zu kennen, wenn man die Bedingungsgleichung wie in (2) schreibt.

Sind auf diese Weise die Coëfficienten durch Elimination gefunden worden, so läfst sich der erste derselben noch auf eine andere Art, und zwar durch Schwingungen finden. A nämlich ist in der Gleichung (1)

$$=f\iint\frac{\mu\mu' x(r-x')\,dx\,dx'}{[(r-x')^2+x^2-2(r-x')x]^{\frac{1}{2}(n+1)}}$$

$$=f\iint\frac{\mu\mu' x.(r-x')\,dx\,dx'}{(r-x'+x)^{n+1}}=F(r).$$

Nun stellt $F(r)$ den ganzen Werth der Wirkung des Magneten für den Fall vor, in welchem z ein sehr kleiner Winkel, $\cos z$, also nahe 1 ist; denn die Gröfse (D) verwandelt sich mit dieser Annahme in $F(r)$. Bringt man daher den festen Magneten im Meridian an, für welche Lage $i=o$, so ist die Kraft, welche auf die bewegliche Nadel wirkt $[\varphi h-F(r)]\sin z$, die Zeit einer ihrer Oscillationen also $\pi\sqrt{\frac{m}{\varphi h-F(r)}}=\Theta$

und da $\pi\sqrt{\frac{m}{\varphi h}}=t$, so bestimmt sich aus beiden Gleichungen $F(r)=m\pi^2\left(\frac{1}{t^2}-\frac{1}{\Theta^2}\right)$; $F(r)$ aber ist der Coëfficient A in der Reihe (1). Hieraus ergiebt sich a in der Gleichung (2) $=1-\frac{t^2}{\Theta^2}$.

Welche von den Gleichungen (1) oder (2) man also nimmt, ihr erster Coëfficient läfst sich durch die Schwingungsdauer der beweglichen Nadel finden, und, wie später gezeigt werden wird, gerade in dem Falle, der hier am meisten interessirt, wo es sich um die Veränderung der Richtung der magnetischen Kraft handelt. Die Uebereinstimmung des Werthes A nach dieser Methode, mit demjenigen, welchen die Elimination ergab, ist dann ein sicheres Zeichen, dafs man von der Reihe (1) (2) die erforderliche Anzahl von Gliedern beibehalten hat.

Am andern Extreme für $z=90°$ ist der erste Coëfficient $A_{,}$ der Cosinusreihe ebenfalls bekannt und $=\varphi h$. Dieses Arrangement wäre z. B. sehr vortheilhaft, wenn man den

Einfluſs der Wärme, oder überhaupt einen, die Kraft des festen Magneten schwächenden Einfluſs, untersuchen will.

Ist z weder 0° noch 90°, so stellt der erste Coëfficient, weder der Sinus noch Cosinusreihe, die Gesammtwirkung der beiden Magnete dar, und in der Natur der Aufgabe liegt es, daſs man wohl zwischen den Coëfficienten $A_{\prime} B_{\prime} C_{\prime}$.. und der Zeit Θ, welche die Nadel zu einer Oscillation im Azimuth z braucht, eine Gleichung finden kann, daſs aber diese Gleichung, eben weil sie mehrere Unbekannte $A_{\prime} B_{\prime} C_{\prime}$.. enthält, dieselben nicht bestimmen kann. Als Prüfungsmittel der richtigen Bestimmung von $A_{\prime} B_{\prime} C_{\prime}$.. durch die Elimination, worauf es hier besonders ankommt, wäre freilich eine solche Gleichung vollkommen tauglich, und in sofern will ich zeigen, daſs sie auf eine einfache Weise immer gebildet werden kann.

In der That es sey $i = o$, so wird die Gleichung (3)

$$(\varphi h - A_{\prime}) \sin z - B_{\prime} \cos z \sin z - C_{\prime} \cos^2 z \sin z - \text{etc.} = o.$$

Um die Nadel schwingen zu lassen, entferne man sie aus dem Azimuth z, worin sie zur Ruhe gekommen, um den kleinen Winkel α, und in dem Zeitmoment, den man betrachtet, befinde sich die Nadel um den Winkel β von z entfernt. Da die Nadel jetzt mit dem Meridian den Winkel $z + \beta$ macht, so wirkt auf sie die Kraft

$$(\varphi h - A_{\prime}) \sin(z + \beta) - B_{\prime} \cos(z + \beta) \sin(z + \beta) \,.\,. \\ - K_{\prime} \cos^n (z + \beta) \sin(z + \beta)$$

und diese ist nach den Regeln der Dynamik dem zweiten Differentiale des durchlaufenen Bogens $(\alpha - \beta)$ mit Bezug auf die Zeit gleich, also hat man, wenn r die Länge der Nadel ist, allgemein

$$(\varphi h - A_{\prime}) \sin(z + \beta) - K_{\prime} \cos^n (z + \beta) \sin(z + \beta) = - r \frac{d^2 \beta}{d t^2}.$$

Multiplicirt man auf beiden Seiten mit $2 r d\beta$ und integrirt, so erhält man:

$$- 2 r (\varphi h - A_{\prime}) \cos(z + \beta) + \frac{2 \,.\, r}{n + 1} K_{\prime} \cos^{n+1} (z + \beta) \\ + C = - v^2.$$

Die Constante C wird so bestimmt, dafs für $\beta = \alpha$ $v = o$ wird. Aus dem letzteren Ausdruck für v^2 erhält man v oder:

$$\frac{d\beta}{dt} = \sqrt{2r(\varphi h - A_{\prime})\cos(z+\beta) - \frac{2r}{n+1} K \cos^{n+1}(z+\beta) - C} \quad (E)$$

$$dt = \frac{d\beta}{\sqrt{\frac{2(\varphi h - A_{\prime})}{r}\cos(z+\beta) - \frac{2K}{n+1 \, . \, r}\cos^{n+1}(z+\beta) - C.}}$$

Da β ein kleiner Winkel ist, so kann man für $\cos\beta$ $1 - \frac{\beta^2}{1.2}$, und β für $\sin\beta$ schreiben, sonach den Nenner der letzten Gleichung nach Θ und Θ^2 ordnen, indem man für das allgemein angenommene n successive die Werthe 1, 2, 3 etc. setzt, so viel man nämlich Coëfficienten $B_{\prime}$, $C_{\prime}$ ... hat. Die letztere Gleichung ist dann immer leicht zu integriren und giebt die Zeit, ausgedrückt durch die Coëfficienten $A_{\prime} B_{\prime}$ ..., durch z und den ursprünglichen Ablenkungswinkel α. Die Richtigkeit der ersteren kann somit geprüft werden. Dafs übrigens in jedem Azimuth z, mit Ausnahme von $z = 90^\circ$, die Nadel wirklich Oscillationen machen wird, ergiebt die Beobachtung; aber man kann es auch aus der Gleichung (E) folgern; denn da von den Potenzen β die erste und zweite vorkommt, so wird der Ausdruck unter dem Wurzelzeichen $= o$ gesetzt, für β zwei Werthe haben, davon der eine $= \alpha$, der andere den zweiten Werth giebt, für welchen die Geschwindigkeit $= o$ wird.

Noch auf eine andere Weise läfst sich die richtige Bestimmung der Coëfficienten ABC ... prüfen. Es verändere sich nämlich die Intensität des ruhenden Magneten, die bis jetzt durch μ' ausgedrückt wurde, in $\omega\mu'$, wo ω irgend ein constanter Factor, d. h. man nehme an, die Intensität jedes Punktes verhalte sich zur früheren wie $\omega : 1$. Da ω constant angenommen worden, so sieht man leicht, dafs ABC ... mit dieser Gröfse zu multipliciren

seyn werden, und dafs die Gleichung (1) übergehen wird in:

$$\varphi h \sin(z-i) - \omega A \sin z + \omega B \sin z . \sin^2 \tfrac{1}{2} z - .. = o \qquad (4)$$

Aus dieser Reihe nun kann ωA, ωB etc. berechnet und mit den früheren Werthen AB etc. verglichen werden. Um die Intensität μ' des ruhenden Magneten in $\omega \mu'$ zu verwandeln, tauche man ihn z. B. in siedendes Wasser, bestimme seine Intensität vor und nach dem Eintauchen, hierdurch gelangt man zur Kenntnifs des Factor ω.

Die Gleichung (4) dient übrigens zugleich, die Temperaturcorrection, die der ruhende Magnet nothwendig macht, in Rechnung zu bringen. Die Temperatur der beweglichen Nadel ist dagegen ganz gleichgültig, und verlangt nicht, dafs sie in irgend einer Formel berücksichtigt werde, denn jedes Glied in (1) oder (3), das erste nicht ausgeschlossen, verändert sich bei einer Temperaturerhöhung oder Erniedrigung um denselben Factor, der daher übergangen werden kann.

Nachdem nun die allgemeine Gleichung für den Ablenkungswinkel z gebildet worden, ist das Princip der Methode und namentlich nachzuweisen, dafs, wenn der feste Magnet seinen abstofsenden Pol der Nadel zukehrt, die Veränderungen in der Richtung der magnetischen Kraft dadurch vergröfsert werden. In der That, man nehme an, die Richtung des Meridians ändere sich um di, werde also $i+di$, so wird z in $z+dz$ übergehen. Diese Veränderungen sind in der Wirklichkeit sehr klein, und man braucht also von der Gleichung (1) nur das Differentiale zu nehmen, indem man z als eine Function von i annimmt. Man erhält so:

$$\varphi h \cos(z-i) = [\varphi h \cos(z-i) - A \cos z + B(\cos z \sin^2 \tfrac{1}{2} z + \sin z \cos \tfrac{1}{2} z \sin \tfrac{1}{2} z) - ..] \frac{dz}{di} \qquad (5)$$

Da in dieser Gleichung nichts unbekannt ist, so kann $\frac{dz}{di}$ daraus berechnet, und wenn die Beobachtung dz be-

stimmt hat, di oder die Veränderung der Richtung der magnetischen Kraft gefunden werden. Man setze $i=o$, also den festen Magneten im Meridian, so ersieht man aus (1), dafs allgemein $z=o$ dieser Gleichung Genüge thut, d. h. dafs es immer einen Ort des Gleichgewichts für die bewegliche Nadel im Meridian selbst giebt. Für $i=o$ $z=o$ wird (5):

$$\varphi h=(\varphi h-A)\frac{dz}{di}$$

Da A hier eine positive Gröfse ist, so mufs $\frac{dz}{di}$ gröfser als 1 seyn. Das Umgekehrte wäre der Fall, wenn A negativ, oder wenn man die Gleichung hätte:

$$\varphi h=(\varphi h+A)\frac{dz}{di}.$$

Hier wäre $\frac{dz}{di}$ ein ächter Bruch, und dz, welches man beobachtet, kleiner, als di, welches man finden will. Dieses letztere würde eintreten, wenn der ruhende Magnet seinen freundschaftlichen Pol der Nadel darbietet, ein Arrangement, welches offenbar den umgekehrten Erfolg von dem hätte, welchen man beabsichtigt.

Für $i=o$ ist das Gleichgewicht im Meridian, theoretisch genommen, immer möglich; aber es wird von anderweitigen Bedingungen abhängen, ob dasselbe dort auch in der That statt finde. Um diese zu entwickeln schreibe man die Gleichung (1) wie folgt:

$$(\varphi h-A+B\sin^2\tfrac{1}{2}z-\ldots)\sin z=o \qquad (6)$$

und setze nicht $\sin z$, sondern den andern Factor $=o$. Man betrachte von diesem Factor der Einfachheit wegen nur die drei ersten Glieder, welches für irgend eine etwas beträchtliche Entfernung der beiden Magnete immer erlaubt ist, so entspricht man der Gleichung $\varphi h-A+B\sin^2\frac{1}{2}z=o$ durch $\sin^2\frac{1}{2}z=\frac{A-\varphi h}{B}$. Hat man hieraus z berechnet, so genügt nicht nur dieser, sondern auch der zuge-

hörige $2\pi - z$, und es giebt dann also außer dem Meridian noch zwei Punkte, wo die Nadel in Ruhe kommen kann, beide, immer vorausgesetzt, daſs der feste Magnet im Meridian liegt, um gleich viel von demselben entfernt, der eine nach Osten, der andere nach Westen. In diesem Falle nun ist das Gleichgewicht im Meridian nicht zu erlangen, denn die kleinste Geschwindigkeit, mit der die Nadel daselbst anlangt, ist hinreichend, sie nach der einen oder der andern Seite fortzutreiben.

Aus der Form von $\sin\frac{1}{2}z = \sqrt{\frac{A - \varphi h}{B}}$ sieht man, daſs A gröſser seyn muſs, als φh. Nun wächst A, je kleiner die Entfernung beider Magnete, oder je kleiner r wird, daher wird es für r eine Grenze geben, so charakterisirt, daſs wenn man r kleiner nimmt, immer reelle Werthe für $\sin\frac{1}{2}z$ und daher für z sich ergeben, wenn aber r gröſser genommen wird, kein reeller Werth mehr zu finden ist. Da in diesem letzteren Falle der eine Factor in (6) nicht verschwinden kann, so wird, um der Gleichung zu genügen, $\sin z$ oder $z = o$ gesetzt werden müssen. Die Nadel kommt dann also nur im Meridian zur Ruhe. Diese Folgerungen aus der Theorie lassen sich durch Beobachtungen leicht bestätigen.

Wenn man die Veränderungen der Declination oder Inclination vergröſsern will, so kömmt hauptsächlich nur der Fall in Betracht, wo A kleiner ist als φh, und wo also die Magnetnadel im Meridian bleibt. Dieses läſst sich auch ohne Weiteres einsehen. Denn das Gleichgewicht im Meridian ist, wenn es stattfindet, kein eigentliches, d. h. man kann nicht sagen, daſs hier die richtende Kraft der Nadel und die abstoſsende des Magneten sich das Gleichgewicht halten. Durch das Hinzutreten des festen Magneten ist im Grunde nichts bewirkt worden, als daſs die Nadel weniger intensiv im Meridian zurückgehalten wird, und daſs, nach welcher Seite auch sie sich aus der ursprünglichen Lage, vermöge der Veränderung

des Meridians, entfernt, der abstofsende Pol des Magneten dieses Entfernen begünstigt und es vergröfsert. Wird dagegen die Nadel in irgend einem Azimuth festgehalten, und ändert sich der Meridian nach Osten oder Westen um einen Winkel ψ, so überzeugt man sich bald, dafs der nun eintretende Ort des Gleichgewichts von dem früheren um einen Winkel entfernt seyn wird, der kleiner ist als ψ. Hieraus ergiebt sich, dafs, um Declinations- oder Inclinationsveränderungen nach dieser Methode beobachten zu können, man die Declinations- oder Inclinationsnadel durch das Hinzufügen eines zweiten festen Magneten nicht aus dem Meridian entfernen darf, oder, dafs man die Veränderungen, die man zu vergröfsern beabsichtigt, um so weniger vergröfsern wird, je weiter die Nadel aus dem Meridian abgelenkt worden.

Zur Ausführung der Methode ergiebt sich nun Folgendes. Aus dem Centrum der beweglichen Nadel beschreibe man einen Kreis in der Ebene der Bewegung dieser Nadel, also vertical bei einer Inclinations-, horizontal bei einer Declinationsnadel. Den Kreis theile man ein, indem man den Meridian, oder bei der Neigungsnadel die fortgesetzte Linie der Neigung mit *o* bezeichnet. Den festen Magneten lege man, mit seinem abstofsenden Pol der Nadel zugekehrt, successive in verschiedene Radien dieses Kreises, wobei aber der Mittelpunkt des Magneten von dem der Nadel immer in derselben Entfernung *r* bleiben mufs, die man übrigens hier nicht zu kennen braucht. Es sey *i* der Winkel den der Magnet, *z* derjenige den die Nadel mit dem Meridian macht, so setze man die Gleichungen:

$$\frac{\sin(z-i)}{\sin z}=a-b\sin^2\tfrac{1}{2}z+c\sin^4\tfrac{1}{2}z-\ldots$$

$$\frac{\sin(z-i)}{\sin z}=a'+b'\cos z+c'\cos^2 z+\ldots$$

von denen die erstere für Werthe von *z* gebraucht wird die näher an 0°, die zweite für solche die näher an 90°

liegen. Setzt man in dieselben die beobachteten Werthe z und i, so kann man sich so viele Eliminationsgleichungen verschaffen, als man Unbekannte $a\,b\,c\,..$ angenommen hat, und diese dann bestimmen. Die beiden angeführten Gleichungen gelten unter der Bedingung, daſs der feste Magnet, und der ihm zunächst liegende abgestoſsene Pol der Nadel, zu verschiedenen Seiten des Meridians liegen (wie es in obiger Zeichnung stattfindet). Ist nun für $i=o$ nicht auch $z=o$, so giebt es, wie oben gezeigt worden, zwei Werthe für z, und für den zweiten, der auf *derselben* Seite des Meridians liegt, auf welcher der Magnet sich befindet, muſs in den beiden letzten Gleichungen statt $sin(z-i)$ $sin(z+i)$ geschrieben werden, während alles Uebrige dasselbe bleibt. Diese Veränderung stellt sich sogleich dar, wenn man erwägt, daſs der eine Ablenkungswinkel der Nadel $=z$ gesetzt, der andere $2\pi-z$ seyn wird, wodurch $sin(z-i)$ in $-sin(z+i)$ und $sin\,z$ in $-sin\,z$ übergeht.

Für jeden beobachteten Werth von z kann man nun i oder die Veränderung der Richtung beobachten. Aber eine Bemerkung ist hierbei noch zu beachten. Nicht bloſs die Veränderung des Meridians wird den Winkel z influiren, sondern auch die Temperaturverschiedenheit und die Veränderung der tellurischen Intensität, es wird also darauf ankommen, diese Fälle von einander unterscheiden zu können.

1) Wird die Nadel durch den abstoſsenden Pol in irgend einem Azimuth auſserhalb des Meridians festgehalten, welches zwar für die Declinations- und Inclinationsveränderungen nicht das Vortheilhafte ist, dagegen bei anderen Untersuchungen nöthig wird, so bemerke man, daſs der Einfluſs der Temperatur und der veränderten magnetischen Intensität auf den Winkel z sich darin von dem der veränderten Richtung unterscheidet, daſs bei den ersteren beide Winkel z (zu beiden Seiten des Meridians) gleich, daſs dieselben aber verschieden seyn wer-

den, sobald die letztere Ursache den Winkel z verändert. Man nehme nun an, die Temperatur habe die Intensität des Magneten um ω verändert, die Lage des Meridians sey von o in i übergegangen, endlich sey φ oder die tellurische Kraft zur Zeit der Beobachtung $= a\varphi$. Nennt man z und z' die beiden Winkel des Gleichgewichts der Nadel, so hat man mit Zuziehung der Gleichung (4):

$$\frac{a}{\omega} \sin(z - i) = a \sin z - b \sin z \, . \sin^2 \tfrac{1}{2} z + \ldots,$$

und nach dem, was so eben über die Veränderung von $\sin(z - i)$ in $\sin(z + i)$ bemerkt worden:

$$\frac{a}{\omega} \sin(z' + i) = a \sin z' - b \sin z' \sin^2 \tfrac{1}{2} z' + \ldots$$

Die Ausdrücke rechts sind bekannt, also auch wenn man beide durch einander dividirt $\frac{\sin(z - i)}{\sin(z' + i)} = M$. Hieraus erhält man zur Berechnung von i die Gleichung $tg\, i = \frac{\sin z - M \sin z'}{\cos z + M \cos z'}$. Kennt man nun den Einfluſs ω der Temperatur auf den festen Magneten, so kann man aus $\frac{a}{\omega} \sin(z - i)$ die Veränderung der tellurischen Intensität a berechnen, und umgekehrt ω aus a. Macht man z. B. die Beobachtungen an einer Declinationsnadel und miſst zugleich die Dauer der Schwingungen einer horizontalen Nadel, so ist a bekannt, und man kann den Einfluſs der Wärme auf den festen Magneten berechnen. Die Methode ist dann nicht nur bequem, sondern in vielen Fällen die einzig anwendbare; wenn man unter anderen die Wärmeuntersuchungen auf Nadeln ausdehnen will, deren Dimensionen es nicht erlauben, sie in einem erwärmten geschlossenen Luftraum schwingen zu lassen. Die Feinheit der Untersuchung hat man dabei bis zu einer, für verschiedene Magnete, verschiedenen Grenze in seiner Gewalt und man kann leicht eine Anordnung treffen, daſs

sie die bei Schwingungen gewöhnliche übertreffe. Im Allgemeinen jedoch, da die Ermittlung des Factors ω nur ein für alle Mal zu geschehen braucht, kann man ihn als bekannt ansehen, und dann hat man durch diese Methode auf die einfachste Weise die Veränderung der tellurischen Intensität a.

2) Ist die Lage des Gleichgewichts im Meridian selbst, dann müfste man sowohl a als ω kennen, um i zu bestimmen. Aber dieser Uebelstand, dafs man namentlich a kennen müsse, ist nur theoretisch genommen vorhanden; denn in der That sind die Veränderungen der Intensität der tellurischen Kraft in diesem Falle von so geringer Bedeutung, dafs sie gar nicht in Rechnung zu bringen sind. Darf man ein Gleiches auch nicht allgemein von ω behaupten, so versteht es sich doch, dafs auch der Einflufs dieses Factors sehr gering ausfallen wird, und dafs man ihn in den meisten Fällen wird ganz übersehen können.

Um die Ausführbarkeit des bisher Entwickelten zu zeigen, füge ich, da mir keine Inclinationsnadel zu Gebote steht, noch eine Reihe von Beobachtungen über die Veränderungen der Declination, hier bei. Der zuvorkommenden Güte des Hrn. Prof. Enke verdanke ich die Boussole, an der sie angestellt wurden, und deren Eintheilung mittelst eines Verniers eine Ablesung bis auf 3' erlaubt. Die Länge der Nadel ist beiläufig 8 Zoll, sie macht eine Schwingung in $6'',2=t$. Ihr wurde der feindschaftliche Pol eines andern Magneten im Meridian entgegengelegt. Die Entfernung beider Centra betrug 15 Z., und die Nadel brauchte jetzt zu einer Oscillation $16''=\theta$.

Zur Berechnung der Unbekannten wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Win-

Winkel, den der feste Magnet mit dem Meridian macht, oder *i*.	Winkel, den die Nadel mit dem Meridian macht oder *z—i*.
0°	0°
2	8 48′
3	11 24
4	13 39
5	14 50.

Nimmt man 3 Unbekannte an, so hat man die Gleichung zu bestimmen:

$$\frac{\sin(z-i)}{\sin z}=a-b\sin^2\tfrac{1}{2}z+c\sin^4\tfrac{1}{2}z,$$

und findet aus den angeführten Beobachtungen:

$$\frac{\sin(z-i)}{\sin z}=0{,}853767-5{,}03541\sin^2\tfrac{1}{2}z+77{,}7602\sin^4\tfrac{1}{2}z.$$

Für die Berechnung der folgenden Declinationsänderungen kann man das dritte Glied schon nicht mehr gebrauchen, da $\sin^4\frac{1}{2}z$ eine zu kleine Gröfse ist, als dafs man bei den Werthen von *i* darauf sollte Rücksicht nehmen. Dafs der gefundene Werth von $\frac{\sin(z-i)}{\sin z}$ vollkommen genau ist, ersieht man, wenn das erste Glied aus der Gleichung berechnet wird $a=1-\frac{t^2}{\Theta^2}$. Man findet dann $a=0{,}849844$, welches mit dem, durch die Elimination ermittelten Werth so genau, als man wünschen kann, übereinstimmt. Da die Vergröfserung der Variationen für kleine Werthe von *z* durch $\frac{1}{1-a}$ dargestellt wird, so ergiebt sich, dafs hier das gefundeue *a* die Vergröfserung 6- bis 7malig seyn wird. Was die Correction wegen der Wärme und der täglichen Veränderung der Intensität betrifft, so ist schon oben bemerkt worden, dafs sie da, wo die Veränderung der Richtung beobachtet werden, zu unbedeutend sind, um sie anzubringen; von der Richtigkeit dieser Bemerkung kann man sich hier practisch leicht überzeugen.

Datum.			Werth von z.	Daraus berechnet i.	Direct beobachtet
Novemb.	16.	8h	1° 2′	9′ 6″	9′ 6″
	17.	8	55	8 4	8 25
		1	26	3 49	3 38
	18.	8	1 —	8 48	8 57
		1	21	3 5	3 27
	22.	8	51	7 29	7 29
		1	34	4 59	5 14
	23.	8	55	8 4	8 10
		1	24	3 31	3 12
	24.	8	56	8 13	8 14
		1	34	4 59	4 38
	25.	8	56	8 13	7 27
	26.	8	36	5 17	5 54
		1	12	1 46	1 32
	27.	8	32	4 42	5 5
		1	21	3 5	3 17
	28.	8	27	3 58	4 11
		1	29	4 15	4 11
	29.	8	54	7 55	7 13
		1	51	7 29	7 13

Die letzte Columne enthält die Beobachtungen, die Hr. Prof. Dove an der Gambey'schen Nadel des Hrn. v. Humboldt angestellt hat. Aufser der ersten Beobachtung, am 16., wurden auch die am 22. einander gleich gesetzt, weil zwischen dem 19. und 22. eine Veränderung mit dem Apparat vorgenommen wurde. Die Uebereinstimmung der berechneten Declination mit der direct gefundenen ist überwiegend, und die Differenz zwischen beiden bedarf zu ihrer Erklärung nicht einmal des Umstandes, dafs die correspondirenden Beobachtungen nicht genau zu derselben Zeit angestellt wurden, und dafs hierin wohl im Allgemeinen ein Unterschied von $\frac{1}{4}$ Stunde zugegeben werden kann.

VI. *Ueber die freiwillige Entzündung gepülverter Kohlen; von Hrn.* Aubert, *Artillerie-Obersten.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLV. p.* 73.)

Freiwillige Entzündungen der Kohle sind in den Pulverfabriken unter verschiedenen Umständen eingetreten, am gewöhnlichsten bei den ersten Stöfsen des Stampfers, unter welchem sie, im zerstückelten Zustande, zermalmt wurde. Indefs haben auch freiwillige Entzündungen schon gepülverter Kohle stattgefunden, im J. 1802 in der Pulverfabrik zu Essonne, im J. 1824 in der zu Le Bouchet, und im J. 1825 in der zu Esquerdes. Da dasselbe Phänomen sich auch im J. 1828 in der Pulverfabrik zu Metz ereignete, und solche Entzündungen die schrecklichsten Unfälle herbeiführen können, so hielt man es für nützlich, alle nöthigen Nachforschungen und Versuche anzustellen, um die Ursachen dieser Erscheinung und die zur Erzeugung derselben geeignetsten Umstände aufzufinden.

Die folgende Notiz, welche nützlich schien, durch das *Mémorial de l'Artillerie* (*No.* 3. *p.* 581.) zur Kenntnifs der HH. Artillerie-Officiere gebracht zu werden, lehrt die Umstände bei der in Metz eingetretenen Selbstentzündung und die zur Auffindung ihrer Ursachen angestellten Versuche im Detail kennen.

Die Pulverfabrik war beauftragt, für die Bedürfnisse der pyrotechnischen Schule sehr zertheilte Kohle zu bereiten; die Arbeit wurde am 31. März 1828 begonnen. Die Kohle wurde durch Destillation aus recht trocknem Faulbaumholz dargestellt, und die Operation so geleitet, dafs 25 Kilogrammen Kohle aus 100 Kilogrammen Holz erhalten wurden. Erst 24 Stunden nach ihrer Berei-

tung wurde die Kohle gewogen, und darauf fünf Stunden lang mit Bronzekugeln, von 7 bis 10 Millimeter im Durchmesser, in ledernen Trommeln von 1 Meter Durchmesser und 1,15 Meter Höhe, die dreifsig Umläufe in der Minute machten, zermalmt. Jede Trommel enthielt anfangs nur 10 Kilogrammen Kohle, und das Gewicht der Kugeln betrug 35 Kilogramm.; da aber die Kohle nach der Zerreibung viele Bronzetheilchen enthielt, so nahm man darauf Kugeln von nur 25 Kilogrm. und verkürzte die Dauer der Zerreibung auf drei Stunden. Die in einer Operation gepülverte Kohle wurde während der ganzen Dauer einer neuen Zerreibung in einer Mulde ausgebreitet und darauf in Fässer gebracht. Man glaubte eine Selbstentzündung der Kohle um so weniger befürchten zu dürfen, als seit mehr als sechs Jahren, während der man Kohle, mit Schwefel vermischt, auf diese Weise zerrieben hatte, niemals ein solcher Unglücksfall eingetreten war, und man sich auch überzeugt hatte, dafs in den Polirtonnen und Zerreibungstrommeln die Temperatur niemals mehr als 25 bis 30° C. die Temperatur der Werkstatt überstieg

Dennoch gewahrte man am 3. April Morgens, dafs 80 Kilogrammen Kohle, die am Tage vorher gepülvert worden, sich freiwillig entzündet hatten.

Eine neue Operation gab ein ähnliches Resultat. 80 Kilogrammen Kohle, deren Zerreibung das Werk eines Tages gewesen war, wurden in zwei Fäfschen gethan, 40 Kilogramm. in jedes. Am andern Morgen zeigte sich Feuer in dem Fäfschen, welches die in der ersten Hälfte des Tags zerriebene Kohle enthielt; das andere Fäfschen, obgleich neben das erstere gestellt, erwärmte sich zwar allmälig, entzündete sich jedoch nicht. Man fand, dafs die Kohle sechs Tausendstel Bronze enthielt. Zu bemerken ist, dafs die Kohle durch das angegebene Verfahren in einem ungemein zertheilten Zustande erhalten wird. Sie hat das Ansehen einer öligen Flüssig-

keit, und nimmt einen drei Mal geringeren Raum ein als in Stücken von 15 bis 16 Centimetern Länge.

Bei den Versuchen, welche in Folge dieses Ereignisses unternommen wurden, um die Umstände zu studiren und ihre Ursachen aufzufinden, nahm man sich zunächst vor, den Einfluſs der Verkohlungsart auf die Selbstentzündung der Faulbaumholzkohle zu bestimmen. Da nur zwei Zerreibungstrommeln vorhanden waren, so konnte man gleichzeitig nur zweierlei Kohlenarten bearbeiten. Eine dieser Kohlenarten war in verschlossenen Gefäſsen stark destillirt worden, und hatte eine schwarze Farbe. 100 Kilogramm. trocknen Holzes hatten nur 25 Kilogrm. von derselben geliefert. Die andere war in offenen Gefäſsen, in Kesseln von Guſseisen bereitet. Alle übrigen Umstände waren auf's Sorgfältigste bei beiden gleich gelassen. Wie in der vorher genannten Operation, wurde die Zerreibung durch Bronzekugeln bewirkt, die drittehalb Mal so viel als die Kohle wogen, und zwar in Trommeln, die dreiſsig Umläufe in der Minute machten; sie dauerte drei Stunden lang. Erst 48 Stunden nach ihrer Bereitung wurde die Kohle dieser Zerreibung unterworfen. Da man in jeder Trommel nur 13 bis 14 Kilogrm. Kohle auf einmal zerreiben konnte, und da wenigstens 40 dazu gehörten, eine freiwillige Entzündung zu bestimmen, so war man genöthigt, für jede Kohlensorte drei Zerreibungen vorzunehmen. So wie die Producte erhalten worden waren, wurden sie einzeln in Fässer von 1,6 Hectoliter Rauminhalt gethan, und, mit einem Tuche bedeckt, neben einander gestellt. Während der Zerreibung stieg in beiden Tonnen die Temperatur gleichmäſsig über die der Werkstatt. Diese Temperaturerhöhung betrug 15° C. für die erste Portion Kohle, 20° für die zweite, und 24° für die dritte.

Nachdem in jedes der Fässer 42 Kilogrm. Kohle gebracht worden waren, wurden beide mit einem Holzdeckel verschlossen, der zwei Löcher hatte, eins in der

Mitte und eins am Rande, um Thermometer in die Kohle zu stecken und die Temperatur derselben zu beobachten. Von Ende der Verkohlung bis zum Augenblick, wo die Kohle in die Fässer geschüttet wurde, verstrichen etwa 60 Stunden. Die Temperatur der Kohle wurde oft beobachtet; sie stieg, innerhalb 16 bis 18 Stunden, in der Mitte der Fässer auf ihr *Maximum*, und zwar bei der destillirten Kohle um 41° über die Temperatur der Werkstatt, welche 12° betrug, und bei der andern Kohle um 28°. Es trat jedoch keine Entzündung ein, was mir davon herzurühren scheint, dafs die Fässer zu dicht verschlossen waren, die Luft also keinen freien Zutritt hatte.

In der That hatte eine neue Operation, die bis auf den Umstand, dafs die Luft sich leichter in den Fässern erneuen konnte, der ersteren ganz ähnlich war, eine Entzündung der destillirten Kohle zur Folge. Folgendes war der Gang der Erhitzung in einem der Fässer. Die Temperatur in der Werkstatt war 11° C. und der Saussure'sche Hygrometer zeigte 96°.

	Temperatur der stark destillirten Kohle.	Temperatur der in offenen Kesseln bereiteten Kohle.
31. März 7 Uhr Ab., 2 Stunden nach der Zerreibung . . .	40°	30°
1. April 6 Uhr Morgens	70	40
Mittags	75	47
4½ Uhr Nachmitt.	Entzündung	47

Bei der destillirten Kohle steigerte sich die, anfangs sehr langsame Erhitzung gegen Mittag bis zum Augenblick der Entzündung sehr rasch. Gegen vier Uhr gewahrte man Rauch, der sich aus der Mitte der Tonne entwikkelte, besonders aber aus der Vertiefung, welche das am Mittage herausgezogene Thermometer hinterlassen hatte. Er verstärkte sich bis zum Augenblick der Ent-

zündung, welche in der Vertiefung, 5 Centimeter unter der Oberfläche der Kohle, eintrat. Von dort aus pflanzte sich die Entzündung mit Lebhaftigkeit bis zu 10 Centimetern von den Faſsdauben fort, wo die Temperatur 43° war. Beim Neigen des Fasses fiel eine Kohlenschicht von 15 bis 20 Centimet. Dicke heraus, aus welcher Feuerstrahlen hervorschossen; die übrige Kohle zeigte kein Erglühen mehr. Nach Entfernung dieser Schicht konnte man die Hand in der Kohle halten; allein um sechs Uhr war die Temperatur schon sehr gestiegen, und am andern Morgen um 8 Uhr fand man die Kohle schon entzündet, obgleich die Nacht sehr kalt gewesen war.

Die in offenen Kesseln bereitete Kohle entzündete sich nicht; ihre Temperatur stieg nicht über 47°.

Während der Zermalmung der Kohle erlitt die Luft in den Tonnen keine Veränderung; sie fällte Kalkwasser nicht und enthielt folglich keine Kohlensäure. 100 Th. der Luft, in der man drei Tage lang eine Phosphorstange stehen lieſs, gaben im Mittel einen Rückstand von 81,3; ein Resultat, welches wenig von dem abweicht, das man mit der atmosphärischen Luft erhält.

Von jeder der gepülverten Kohlensorte wurde, so wie man sie aus den Tonnen nahm, eine Portion von 25 Grammen in eine mit Luft gefüllte und über Wasser stehende Glocke gebracht. Nach Ablauf dreier Tage hatte die destillirte Kohle das Luftvolumen um 146 Cubikcentimeter vermindert und um $1\frac{1}{2}$ Grammen an Gewicht zugenommen. Die in Kesseln bereitete Kohle hatte 125 Cubikcentimeter Luft absorbirt und 1,3 Grammen an Gewicht gewonnen. Die Temperatur der Luft, am Schlusse des Versuches, war 7°.

Nachdem hiedurch ermittelt worden war, daſs die Verkohlungsart einen groſsen Einfluſs auf die Selbstentzündung der Kohle habe, unterwarf man schwarz destillirte und braun destillirte Kohle dem Versuche, und zwar unter denselben Umständen der Bereitung, wie früher.

Die beiden Fässer, in welche die Kohlen geschüttet wurden, blieben indefs offen. Die Entzündung trat in beiden fast gleichzeitig ein, etwa 26 Stunden nach der Pülverung; vor der Entzündung hatte das Thermometer 120° C. gezeigt. Das Feuer erschien, wie früher, zuerst in dem von dem Thermometer gemachten Loche.

Ein neuer Versuch mit solchen und vollkommen bereiteten Kohlen hatte keine Entzündung zur Folge. Die Temperatur der Kohle stieg nicht über 50° C.; allein es waren auch 24 Stunden mehr zwischen der Bereitung und der Zerreibung der Kohlen verflossen; auch war ihr Absorptionsvermögen unter lufterfüllten Glocken weit geringer als gewöhnlich.

Auf die Entzündung der Kohlen hat die Menge derselben ebenfalls einen sehr grofsen Einflufs. Die in Kesseln bereitete Kohle, welche, bei einer Menge von 42 Kilogrammen, sich nur bis 47° erhitzte, entzündete sich in doppelter Menge 22 Stunden nach der Pülverung. Anderthalb Stunden vor der Entzündung war das Thermometer bis auf 170° gestiegen; in einem Seitenloche, 15 Centimeter über dem Boden des Fasses, hatte die Kohle die Temperatur 37°, fast dieselbe, wie beim Herausnehmen aus der Zerreibungstonne. In einem Loche, das in halber Höhe der Kohlen gebohrt worden, war die Temperatur 55°. Die Gewichtszunahme der 84 Kilogrammen Kohle vom Augenblick der Hineinschüttung in das Fafs bis zu der Entzündung betrug nur 280 Grammen; man mufs indefs bemerken, dafs nur eine geringe Menge von Kohle, in der Mitte der oberen Schicht, an der Entzündung Theil genommen hatte. Eine mit Kalkwasser gefüllte Schaale, welche neben das Fafs gestellt worden war, zeigte vor der Entzündung keine Bildung von Kohlensäure an.

Da die Absorption der Luft durch die Kohle die wahre Ursache der Erhitzung und folglich der freiwilligen Entzündung der Kohle zu seyn schien, so wollte

man diese Thatsache außer Zweifel setzen. Zu dem Ende nahm man zwei Quantitäten stark destillirter Kohle, jede von 45 Kilogrammen; die eine ward in ein Faſs ohne Deckel gebracht, die andere in ein Faſs, verschlossen durch ein doppeltes Tuch, das durch einen mit Gewichten belasteten Holzdeckel niedergedrückt wurde. Die unbedeckte Kohle entzündete sich innerhalb 18 Stunden, während die andere sich nur um 8° über die Temperatur erwärmte, welche sie bei Hineinbringung in das Faſs besaſs. 25 Grm. Kohle, die nach beendigter Zerreibung aus den Trommeln genommen worden, absorbirten in neun Tagen 129 Cubikcentimeter Luft, und nahmen 1,5 Grammen an Gewicht zu. Sieben Achtel dieser Gewichtszunahme müssen von Wasser hergeleitet werden, denn die 129 Cubikcentimeter Luft wiegen nur etwa 2 Decigrammen. Die zurückgebliebene Luft in der Glocke, unter welche die Kohle gebracht worden war, hatte keine Veränderung erlitten.

Da man schon bemerkt hatte, daſs die Kohle sich nicht entzündete, wenn man eine zu lange Zeit zwischen der Verkohlung und Zerreibung hatte verstreichen lassen, so bereitete man 91 Kilogrammen stark destillirter Kohle, ließ dieselbe fünf bis sechs Tage in Fässern liegen, ehe man sie pülverte, und theilte sie, unmittelbar vor der Zerreibung, in drei Theile von 45, 31 und 15 Kilogrammen, die man nun in Fässer von paſslicher Gröſse brachte. Keine dieser Kohlenportionen entzündete sich. In der gröſseren Masse stieg die Temperatur nur auf 55°, in den beiden andern auf etwa 40° (die ursprüngliche Temperatur der Kohle war 33°). Eine Masse von 30 Kilogrammen destillirter Kohle, welche 24 Stunden nach ihrer Verkohlung zerrieben worden war, entzündete sich nach Verlauf von 12 Stunden in einem groſsen Fasse, in das man die Masse, wegen ihrer Geringfügigkeit, ohne Furcht vor Entzündung, hineingeschüttet hatte.

Nach diesen Resultaten schien es interessant, noch

besser zu erweisen, dafs die Kohlen, je frischer sie seyen, sich desto rascher entzünden, und auch zu sehen, eine wie kleine Menge noch eine Entzündung hervorrufen könne.

90 Kilogrammen Kohle, die 24 bis 30 Stunden nach der Destillation zerrieben worden waren, wurden in drei Theile von 45, 30 und 15 Kilogrammen getheilt. In der ersten Portion zeigte sich die Entzündung neun Stunden und in der zweiten elftehalb Stunden nach der Zerreibung; die dritte dagegen entzündete sich nicht, ihre Temperatur stieg nur auf 52°. Es bedarf also wenigstens einer Masse von 15 Kilogrammen Kohle, wenn eine freiwillige Entzündung eintreten soll.

Bei einem andern Versuche, bei welchem 60 Kilogrammen destillirter Kohle 15 Stunden nach der Destillation in eine Tonne gebracht wurden, geschah die Entzündung nach Verlauf von 10 Stunden. In der Tiefe von 15 bis 16 Centimetern unterhalb der Oberfläche der Kohle war die Temperatur am höchsten.

Die ungepülverte Kohle besizt noch lange nach ihrer Bereitung ein Absorptionsvermögen. Ein Kilogramm destillirter Kohle, welche 24 Stunden nach ihrer Bereitung in ein Gefäfs gebracht wurde, nahm innerhalb 8 Tagen um 67 Grammen zu. Die in offenen Kesseln bereitete Kohle nahm nur um 45 Grm. zu. Beide Kohlensorten, von 11 bis 4 Uhr gegen Wind geschützt, in Sonnenschein gelegt, nahmen an Gewicht ab, die erste um 33 Grm., die andere um 25 Grm. Fünf bis sechs Tage nach der Verkohlung zerrieben, entzündeten sie sich nicht, obgleich ihre Menge beträchtlich war. Zu bemerken ist, dafs, obgleich das Absorptionsvermögen dieser Kohlen vor der Pülverung befriedigt worden war, sie dennoch, nach dieser Operation, mehr als ihr Volumen an atmosphärischer Luft absorbirten.

Durch Vermischung mit Schwefel verliert die Kohle beträchtlich an absorbirender Kraft. Destillirte Kohle, die

zehn Stunden nach ihrer Bereitung in dem Verhältnifs von 12,5 Kilogrm. zu 10 Kilogrm. mit Schwefel zu Pulver zerrieben wurde, zeigte keine Entzündung, obgleich sie eine Masse von 66 Kilogrm. ausmachte. Die Temperatur des Gemenges stieg nicht weiter als 34° über die der Werkstatt, und die Gewichtszunahme betrug nur 200 Grammen. Das Gemenge ist nicht so flüssig wie die reine Kohle, und, bei gleichem Gewichte, nimmt sie ein gröfseres Volumen ein.

Der Salpeter besitzt, in Bezug auf die Kohle, gleiche Eigenschaft wie der Schwefel. Eine mit 78 Kilogrm. Salpeter und 25 Kilogrm. frisch destillirter Kohle gefüllte Tonne entzündete sich nicht nur nicht freiwillig, sondern erhitzte sich auch nur um 23° über die Temperatur der Werkstatt. Zerreibt man also in den Pulverfabriken die Kohle mit dem Schwefel oder gar mit dem Salpeter, so hat man keine freiwillige Entzündung zu befürchten.

Bei allen hier beschriebenen Versuchen hat man den Stand des Baro-, Hygro- und Thermometers genau aufgezeichnet; allein man glaubte sich in diesem Auszuge der Anführung desselben überheben zu dürfen, da die meteorologischen Veränderungen keinen merklichen Einflufs auf die freiwillige Entzündung der Kohle auszuüben scheinen.

Rückblick.

Kohle, welche in Trommeln mittelst Bronzekugeln zerrieben wird, gelangt in einen Zustand ungemeiner Zertheilung; sie hat alsdann das Ansehen einer dickflüssigen Flüssigkeit, und nimmt einen drei Mal kleineren Raum ein als in Stangen von 15 bis 16 Centimeter Länge.

In diesem Zustande von Zertheilung absorbirt sie die Luft viel schneller als in Stücken. Die Absorption ist jedoch noch ziemlich langsam und erfordert zu ihrer Beendigung mehrere Tage. Sie wird von einer Wärmeentwicklung begleitet, welche bis auf 170 bis 180° C. steigt,

und welche man als wahre Ursache der Selbstentzündung der Kohle zu betrachten hat.

Die Entzündung beginnt in der Mitte der Masse, 12 bis 15 Centimeter unter der Oberfläche. Die Temperatur ist folglich hier beständig höher als sonst irgendwo.

Es muſs sich folglich nach dem Rande der Masse hin ein niedersteigender Luftstrom bilden, welcher sich nach der Mitte hin beugt, und hier gerad in die Höhe geht, ohne in die inneren Theile der Masse einzudringen, wo die Temperatur sehr wenig steigt. Dieſs ist der Grund, weshalb nur eine Portion der Masse Theil an der Entzündung nimmt; das Uebrige dient als isolirender Körper und erhält die Wärme in der Mitte.

Die Variationen des Baro-, Thermo- und Hygrometers scheinen keinen merklichen Einfluſs auf die Selbstentzündung der Kohle zu haben; sollte dieser Einfluſs vorhanden seyn, so sind die hier beschriebenen Versuche nicht genug vervielfältigt worden, um ihn wahrnehmbar zu machen.

Schwarze, stark destillirte Kohle erhitzt und entzündet sich leichter als rothe oder schwach destillirte Kohle oder solche, die in offenen Kesseln verkohlt worden ist.

Schwarz destillirte Kohle, die entzündlichste der drei Sorten, muſs wenigstens in eine Masse von 30 Kilogrm. vorhanden seyn, wenn eine freiwillige Entzündung eintreten soll. Bei den weniger entzündlichen Kohlen geschieht die Entzündung nur bei beträchtlicheren Massen.

Im Allgemeinen geschieht die Entzündung desto sicherer und schneller, je weniger Zeit zwischen der Verkohlung und Zerreibung verflieſst.

Die Luft ist nicht nur unumgänglich zur freiwilligen Entzündung der Kohle, sondern sie muſs auch einen freien Zutritt zu deren Oberfläche haben.

Die Gewichtszunahme, welche die Kohle bis zum Moment ihrer Entzündung erleidet, rührt nicht alleinig von Fixirung der Luft her, sondern auch zum Theil von Wasserabsorption.

Während des Zerreibens erleidet die Luft keine Veränderung von Seiten der Kohle, eben so wenig wie bis zum Moment der Entzündung.

Vermischung mit Schwefel und Salpeter rauben der Kohle die Fähigkeit sich freiwillig zu entzünden; indefs findet noch eine Luftabsorption und Erhitzung statt, und, obgleich die Temperaturerhöhung nicht sehr grofs ist, so gebietet doch die Vorsicht, diese Gemenge nach der Zerreibung nicht in zu grofsen Massen stehen zu lassen.

VII. *Ueber die Bereitung des Schwefeläthers; von C. Wittstock.*

Die Methode, den Aether unter fortdauerndem Zuflufs neuer Mengen Alkohols zur siedenden Aethermischung zu bereiten, scheint noch lange nicht so bekannt zu seyn, als es zu wünschen wäre. Die Einfachheit derselben, die Sicherheit mit der hier gearbeitet wird, und der damit zu erzielende gröfsere Gewinn an Aether, alles diefs macht es wünschenswerth, diese Methode so ausgebreitet als möglich zu wissen.

Fourcroy und Vauquelin haben bemerkt, dafs die Schwefelsäure bei der Aetherbereitung wenig verändert wird, und daraus geschlossen, dafs sich Aether auf's Neue erzeuge, wenn man der Säure von Zeit zu Zeit frischen Alkohol zuführe. Gay-Lussac führte diesen Versuch aus, und fand die Vermuthung bestätigt. Bald darauf setzte Boullay einen Apparat zusammen, in welchem der kochenden Aethermischung fortwährend in einen feinen Strahl so viel Alkohol zugeführt wurde als Aether abdestillirte; dadurch wurde es nun möglich, die Schwefelsäure, welche den Alkohol durch Wegnahme von einem Atome Wasser in Aether verwandelt, möglichst lange zu benutzen. Geiger vereinfachte diesen Apparat, und

machte dadurch die neue Methode den Apothekern zugänglicher. Soltmann, der seit dem Jahre 1817 anfing den Aether fabrikmäſsig zu bereiten, benutzte ebenfalls den Boullay'schen Apparat, verbesserte ihn aber dadurch wesentlich, daſs er damit einen kupfernen, dem Gedda'schen ähnlichen Refrigerator verband, wodurch sich diese Vorrichtung bald über Berlin und andere Städte Preuſsens verbreitete. Diese Methode ist es nun, die seit langer Zeit in der hiesigen Hofapotheke angewandt wird und die ich hier ihrer groſsen Einfachheit und Nützlichkeit wegen beschreiben werde.

Eine Mischung aus 9 Theilen (25 Pfund) Schwefelsäure (1,840—1,850) und 5 Th. (14 Pfund) Alkohol von 0,835 specif. Dichtigkeit wird in eine grüne tubulirte Retorte gebracht, deren gröſster Durchmesser einen Fuſs beträgt. Durch die Tubulatur, welche bloſs aus einem eingebohrten Loche besteht, bringt man mittelst eines durchbohrten Korkes eine rechtwinklich gebogene Glasröhre, welche etwa 3 bis 4 Linien Durchmesser hat und führt den kürzeren Schenkel, der an seinem Ende bis auf 1 Linie konisch zuläuft, einen Zoll tief in die Aethermischung hinein. Der längere Schenkel, welcher 2 bis 3 Fuſs lang seyn muſs, wird mit einer 4 Zoll langen Messingröhre verbunden, welche mit einem Hahn geschlossen werden kann. Ein durchbohrter Kork verbindet dieſs Rohrstück mit einer Flasche, welche als Behälter für den nachflieſsenden Alkohol gebraucht werden soll. Es ist gut, die Zuleitungsröhre in der Nähe des Knie's zu durchschneiden, und alle Verbindungen durch Kautschukröhren zu vermitteln, damit sie beweglicher und weniger zerbrechlich werde.

Als Vorlage wird ein dem Gedda'schen ähnlicher Refrigerator von Kupfer angebracht, der sich in einem hölzernen Gefäſs befindet, welches das Wasser zum Abkühlen aufnehmen soll. Der kupferne Refrigerator besteht aus zwei Cylindern, die 9 Zoll Höhe haben; der

äufsere mifst 13 Zoll im Durchmesser, der innere 9 Zoll, so dafs beide Cylinder 2 Zoll von einander entfernt stehen. Oben und unten sind sie durch ringförmige Deckel mittelst Löthung verbunden. Am äufseren Cylinder befinden sich zwei Röhren, deren obere zur Aufnahme des Retortenhalses, und die untere zum Abflufs des Destillats dient. Lutirt wird nur da, wo sich die Retorte in den Refrigerator einmündet. Zur besseren Verständigung ist auf Taf. III. Fig. 10. der ganze Apparat nach einem angegebenen Maafsstabe gezeichnet, und zwar ganz genau so, wie ich ihn zur Aetherbereitung benutzt habe.

Nachdem die Retorte in das Sandbad gelegt und der Apparat auf die angegebene Weise zusammengestellt worden, wird die Aethermischung in's Kochen gebracht. Nun wird der Hahn vom Alkoholbehälter geöffnet, damit eben so viel Alkohol nachfliefse, als roher Aether abdestillirt. Damit das Volumen der Flüssigkeit in der Retorte nicht verändert werde, bemerkt man den Stand derselben durch einen Streifen angeklebten Papiers. Der Zuflufs des Alkohols zur siedenden Aethermischung wird so lange fortgesetzt, bis 110 Pfund verbraucht worden, oder überhaupt so viel, als das Fünffache der angewandten Menge Schwefelsäure beträgt. Mehr Alkohol nachfliefsen zu lassen, ist nicht rathsam; die Mischung wird dann zu sehr verdünnt, um mit Vortheil auf Aethergewinnung benutzt werden zu können. Um zuletzt das Uebersteigen zu verhüten, ist es gut, etwas Wasser nachfliefsen zu lassen. Bei den angegebenen Mengen von Schwefelsäure und Alkohol ist diese Arbeit in 16 bis 20 Stunden beendigt, und die Regierung des Feuers ist dabei so bequem, dafs es scheint, als könne nie zuviel Feuer gegeben werden, vorausgesetzt, dafs vorsichtig zu Anfange der Arbeit gefeuert worden war.

Zu Anfange der Destillation bemerkt man, dafs der Aether in zwei Schichten getrennt übergeht, späterhin, wenn die Säure schon verdünnter wird, und mehr unzer-

setzter Alkohol übergeht, hört diese Erscheinung auf; es destillirt nun ein Gemenge von Aether, Alkohol und Wasser, begleitet von Spuren schweflichter Säure und Weinöl. Dafs das Destillat gleich zu Anfange schweflige Säure und Weinöl enthält, wird von einigen Schriftstellern geläugnet; allein es ist dennoch Thatsache. Schon die geringe Färbung einer kalten Mischung aus dem angegebenen Verhältnifs der Säure und Alkohol sagt uns deutlich, welche Veränderungen der letztere bereits erlitten hat.

Der rohe Aether, gewöhnlich ein Gemenge aus Aether, Alkohol, Wasser, Essigsäure, schwefliger Säure und Weinöl, wird nun mit einem gleichen Volum Wasser und etwas Kalkmilch gut durch einander geschüttelt, und, ohne ihn abzuscheiden, aus grofsen kupfernen Destillirblasen rectificirt. So lange der Aether mit einem spec. Gew. =0,720 bis 0,725 bei 14° R. übergeht, ist man fast ganz gegen eine Verunreinigung von Weinöl gesichert. Gewöhnlich erhält man durch Rectification ein Drittel des rohen an gutem Aether =0,725; dann folgt ein dem rohen gleicher Aether, hierauf mit Weinöl stark verunreinigter Alkohol, und zuletzt geht Wasser über, gemengt mit Weinöl, das theils obenauf schwimmt, theils zu Boden sinkt. Der gewonnene schlechte Aether wird eben so behandelt, als der ganz rohe, d. h. er wird mit Wasser gemischt und noch einmal rectificirt.

Bei der Rectification werden fast immer 20 bis 25 Procent von der ganzen Menge des angewandten Alkohols zurückgewonnen, der zur Aetherbereitung wieder verwendet wird. Zum Nachfliefsen ist er besonders geschickt; niemals mufs man ihn aber zum Aethergemisch selbst nehmen, da er im letzteren Falle sehr bald und häufig Kohle absetzt, in Folge der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Weinöl, welches dieser Alkohol in grofser Menge enthält.

Es ist eine merkwürdige Thatsache, dafs der reine Aether, welcher durch kein Reagenz Schwefelsäure an-

zeigt.

zeigt, dennoch diese enthält, sobald man kleine Mengen n grofse Flaschen füllt, und diese nur so verstöpselt, dafs atmosphärische Luft einen Zutritt behält. Nur durch sehr langsames Oxydiren des Aethers in atmosphärischer Luft gelingt der Versuch, und jede Uebereilung ist hier hinderlich. Oft habe ich gesehen, dafs mit reinem Aether erhaltene Pflanzenauszüge, in silbernen Schaalen der Selbstverdunstung überlassen, Schwefelsilber absetzten, und nebenbei bildete sich Essigsäure und Essigäther. Es ist wohl denkbar, dafs die Bildung des Schwefelsilbers mit jenem Gehalt des Aethers an irgend einer der bekannten Schwefelsäuren in Uebereinstimmung zu bringen wäre, und es ist zu wünschen, dafs diese Erscheinung bald von den Chemikern aufgeklärt werden möge.

Da mir die Kostenberechnung der Aetherbereitung mit dem beschriebenen Apparate von mehreren Jahren vorliegt, so theile ich den Durchschnittspreis hier mit. Angewendet wurden 124 Pfund Alkohol von 0,835 spec. Gewicht; davon wurden 22 Pfund wiedergewonnen, mithin kommen 102 Pfund oder 50 preufsische Quart in Rechnung. Die Ausbeute an reinem Aether von 0,720 bis 0,725 spec. Gewichte bei 14° R. betrug 59 Pfund.

102 Pfd. oder 50 Quart Alkohol à 7 Silbergroschen . . .	11 Rthlr.	20 Sgr.	
25 Pfund Schwefelsäure, à 1 Silbergroschen 9 Pfennige .	1 -	13 -	9 Pf.
3 Tonnen Kohlen, à 12 Sgr.	1 -	6 -	
Summa	14 Rthlr.	9 Sgr.	9 Pf.

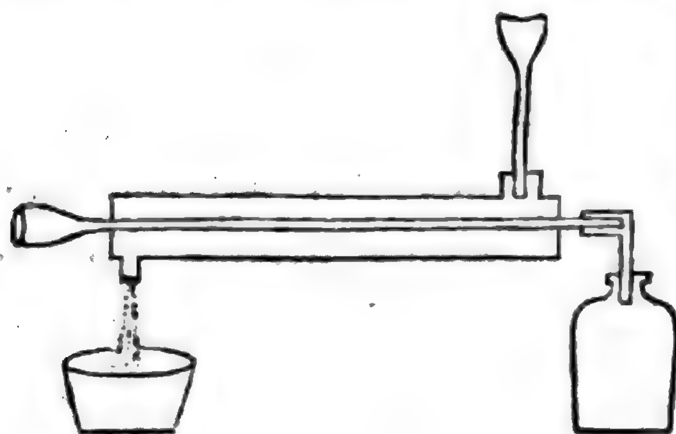
Wenn man in diese Summe mit 59 oder der Ausbeute an Aether dividirt, so kostet das Pfund Aether *sieben* Silbergroschen *neun* Pfennige. Im Allgemeinen kann man rechnen, dafs eine gegebene Menge Aether doppelt so viel kostet, als der Preis eines gleichen Gewichts Alkohols beträgt, selbst wenn noch für Zinsen vom Auslage-Capital und für die Benutzung der Geräth-

schaften einige Procente gerechnet würden. Noch günstiger stellt sich die Rechnung bei einem fabrikmäfsigen Betriebe, indem hier oft 62,5 Th. Aether von 100 Th. Alkohol gewonnen werden. Als gröfste Ausbeute habe ich nur 58 Procent erhalten; allein ich mufs bemerken, dafs ich die oben beschriebene Menge Aether nur einmal im Jahre bereite.

Bei uns wird der ganz schlechte, oft übelriechende Alkohol aus Kartoffeln zur Aetherbereitung angewendet, und man hat bemerkt, dafs kein schlechteres Resultat erhalten wird, als bei Anwendung von ganz reinem Alkohol.

Für Diejenigen, welche diese Methode im kleineren Maafsstabe anwenden möchten, schlage ich folgenden Abkühler vor, der von jedem Kupferschmidt angefertigt werden kann.

Ein kupfernes Rohr von ¾ Zoll im Durchmesser und 2 Fufs Länge, welches sich in einem Vorstofs endigt, womit es auf den Retortenhals aufgeschoben werden kann. Das kupferne Rohr wird den gröfsten Theil seiner Länge nach in eine Hülle von verzinntem Eisenblech eingeschlossen, so dafs der Abstand zwischen beiden Röhren ¾ Zoll beträgt. Man kann beide Röhren entweder zusammenlöthen oder durch Kautschukstücke mit einander verbinden. Das untere Ende der Blechröhre hat nach aufwärts eine Dille, in welche ein blecherner oder gläserner Trichter mittelst eines durchbohrten Korkes eingesteckt ist. Er ist bestimmt, das Abkühlungswasser in die Blechröhre zu führen, wodurch die kupferne Röhre stets kalt gehalten wird. Damit das heifse Wasser abfliefsen könne, wird unterhalb am äufsersten Ende der Blechröhre, dem Retortenhalse zunächst, ebenfalls eine Dille angebracht, aus der sich das heifse Wasser in ein untergesetztes



Gefäfs ergiefst. Dieser Abkühler wird mit einer Neigung von 4 Zoll auf den Retortenhals aufgeschoben, und eben so hoch mufs der Trichter über die Röhre hervorragen, damit die Kupferröhre in ihrer ganzen Länge stets mit kaltem Wasser umgeben ist. Irgend ein schickliches Gestell hält den Abkühler fest.

Man sieht wohl ein, dafs dieser kleine Abkühler, durch Vermehrung der Abkühlungsröhren, auch für Aetherbereitung im Grofsen zweckmäfsig eingerichtet werden kann.

VIII. *Ueber die krystallinische Verbindung, welche sich bei Bereitung der Schwefelsäure erzeugt; von Hrn. Gaultier de Claubry.*

(Mitgetheilt vom Verfasser.)

Die HH. Clément und Desormes haben zuerst eine Theorie der Schwefelsäurebildung gegeben, indefs ohne einen Versuch, die Natur der Krystalle, welche sie aus schwefligsaurem Gase, Stickstoffoxydgas, Sauerstoffgas und Wasser erhalten hatten, direct zu bestimmen; sie betrachteten dieselben als bestehend aus Schwefelsäure, Stickstoffoxyd und Wasser.

Hr. Gay-Lussac beobachtete, dafs die Schwefelsäure bei Vermischung mit der sogenannten *acide nitreux* ähnliche Krystalle wie die obigen gab, und dafs beide Arten im Vacuo auf Zusatz von Wasser rothe Dämpfe entwickelten; er schlofs daraus, dafs es die *acide pernitreux* (die Säure der salpetrigsauren Salze) sey, welche mit der Schwefelsäure und dem Wasser die krystallinische Verbindung bilde.

Hr. Henry hat eine starre Masse, die sich in dem

Ausführrohr einer Bleikammer gebildet hatte, analysirt *), und gefunden, dafs sie die von Hrn. Gay-Lussac angezeigte Zusammensetzung besitze **).

Indefs waren die Chemiker nicht einig über diesen Gegenstand, und Hr. Thénard z. B. nahm an, dafs sich Schwefelsäure durch den Sauerstoff der Luft erzeugen müfste. Hr. Despretz meinte, die Krystalle enthielten Stickstoffoxyd, und Hr. Berzelius nahm die vom Dr. Henry angegebene Zusammensetzung an.

Um jedem Irrthum vorzubeugen, belegt Hr. Gaultier de Claubry die Säure der salpetrigsauren Salze, die man bisher noch nicht hat isoliren können, mit dem Namen: *salpetrige Säure*, und die von Hrn. Dulong untersuchte röthliche Säure, welche mit Basen keine eigenthümliche Salze, sondern Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen giebt, mit dem Namen: *Unter-Salpetersäure*, welche Benennugsweise Hr. Berzelius und Hr. Dumas schon früher angenommen haben ***).

*) Ein Auszug aus des Dr. Henry's Arbeit findet sich in dies. Ann. Bd. 83. S. 135. *P.*

**) Hr. Bussy hat diefs neuerlich in einer Notiz über diesen Gegenstand bestätigt. [Einen Auszug aus diesem Aufsatz findet man in diesem Bande, S. 174. Beiläufig bemerkt, mufs man daselbst S. 176. Zeile 6 von oben *Unter-Salpetersäure* statt *Unter-Schwefelsäure* lesen; auch ist noch hinzuzufügen, dafs Hr. Bussy das übergrofse specifische Gewicht gewisser Vitriolölarten, die dennoch den Indig nicht aufzulösen vermögen, von der Verbindung der Schwefelsäure mit Unter-Salpetersäure ableitet. *P.*]

***) Der Hr. Verfasser erlaube mir die Bemerkung, dafs dieser Satz nicht ganz richtig ist. Zwar hat Hr. Berzelius die Säure der salpetrigsauren Salze immer salpetrige Säure genannt: allein die hier mit dem Namen Unter-Salpetersäure belegte Säure wird von demselben nicht als eine eigenthümliche, sondern nur als eine Verbindung von Stickstoffoxydgas und Salpetersäure, als $\dot{N}+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$, angesehen. Eben so hat Hr. Berzelius zwar durch eigene Versuche erwiesen, dafs die krystallinische Substanz aus Schwefelsäure, salpetriger Säure und Wasser besteht; allein, was das Verhältnifs dieser Bestandtheile betrifft, so ist derselbe kei-

Um die krystallinische Substanz darzustellen, läfst Hr. Gaultier einen Strom feuchten schwefligsauren Gases in Unter-Salpetersäure streichen, wodurch man sie bald in beträchtlicher Menge erhält.

Die Krystalle bilden sich sehr leicht in einer Atmosphäre von Kohlensäure, und wenn man sie mit Untersalpetersäure wäscht und einen Strom recht trockner Luft hineinleitet, entwickelt sich Stickgas; durch Erhitzung in einem Gefäfse bis zu 28 oder 30° erhält man sie sehr rein.

Um das Stickgas rein, ohne Beimengung von Stickstoffoxyd, zu erhalten, mufs man aus den Gefäfsen die Luft durch Kohlensäuregas austreiben, die Unter-Salpetersäure in Glaskügelchen einschliefsen, diese mittelst einer Glasröhre zerbrechen, und die gasigen Producte durch ein U-förmiges, bis 20° (—20° C.? *P.*) erkaltetes Rohr leiten, und dann durch bis etwa 200° C. erhitzten Baryt, welcher die Unter-Salpetersäure absorbirt, die entweicht und sonst auf das Quecksilber einwirken würde *).

Leitet man einen Strom von Stickstoffoxydgas in die Gefäfse, so bilden sich die Krystalle schneller, und es entwickelt sich weniger Stickgas.

Behandelt man Schwefelsäure mit Unter-Salpetersäure, so erhält man eine krystallinische Masse, und es entwickelt sich kaum Stickgas. Indefs findet man, dafs die über den Krystallen schwimmende Flüssigkeit viel Salpetersäure enthält; während die Unter-Salpetersäure, welche zum Waschen der Krystalle des vorhergehenden Versuchs diente, sehr wenig von derselben enthält.

Die Entwicklung von Stickgas rührt also nicht von Salpetersäure-Bildung her.

neswegs der Meinung, dafs es durch die Analyse des Dr. Henry richtig bestimmt worden sey, wie man aus dessen Jahresbericht, No. 7. S. 116., ersehen kann. *P.*

*) Ich kann nicht verhehlen, dafs mir dieser und der vorhergehende Satz einige Unverständlichkeiten einzuschliefsen scheinen. *P.*

Die Krystalle schmelzen bei 100°, und werden bei der Siedhitze des Quecksilbers nicht ganz zersetzt; behandelt man dann die rückständige Flüssigkeit mit Wasser, so entwickeln sich noch salpetrigsaure Dämpfe.

Von Schwefelsäure werden diese Krystalle leicht und ohne Zersetzung gelöst, und eben deshalb kann man nicht, wie Hr. Bussy gewollt hat, durch Synthese die Zusammensetzung genau bestimmen.

Die Analyse der Krystalle bietet Schwierigkeiten dar. Um die Menge der salpetrigen Säure zu bestimmen, darf man sich nicht begnügen, wie der Dr. Henry gethan, sie mit Wasser zu behandeln; denn die Menge der gebildeten Salpetersäure ist (*même sous l'influence des vases*) nicht immer dieselbe bei mehreren Versuchen.

Zu einem ziemlich guten Resultat gelangt man, wenn man die Krystalle in Berührung mit Quecksilber, in der Siedhitze dieses Metalls, behandelt; man erhält dann schwefelsaures Quecksilber, Stickgas und Stickstoffoxydgas; allein zuweilen fallen die Mengen bei mehreren Operationen sehr verschieden aus.

Bringt man die Krystalle auf den Boden einer Röhre, bedeckt sie mit Bleihyperoxyd und schüttet Wasser darauf, so erhält man salpetersaures Bleioxyd, dessen Menge zur Bestimmung der salpetrigen Säure dienen kann. Da sich aber oft basische Salze bilden, so ist diefs Verfahren nicht sehr bequem; wendet man aber Bariumhyperoxyd an, so läfst sich die salpetrige Säure mit der gröfsten Leichtigkeit, durch das Aequivalent von schwefelsaurem Baryt bestimmen *).

Der Gebrauch des Bariumhyperoxyds kann in vielen Fällen von Nutzen werden.

Um die Menge des Wassers zu erhalten, mischt man die Krystalle mit Magnesia, erhitzt das Gemenge bis zum Rothglühen, leitet die Producte über glühendes Kupfer und fängt das Wasser in Chlorcalcium auf. Da

*) Der entstandene salpetersaure Baryt wurde nämlich in schwefelsauren verwandelt. P

ich aber das Wasser schwierig austreiben läfst, weil aum ein Gas entwickelt wird, so mufs man einen Strom on Sauerstoffgas, aus chlorsaurem Kali entwickelt, über las Gemenge leiten, wodurch alles Wasser fortgerissen vird.

Man kann sich auch des Bleihyperoxyds bedienen, velches, durch das aus ihm entweichende Sauerstoffgas, las bei Bildung des schwefelsauren Blei's entwickelte Waser austreibt.

Beim Glühen der Krystalle mit Magnesia oder Bayt findet zuweilen eine lebhafte Feuererscheinung statt.

Die Bestimmung der Schwefelsäure ist sehr leicht.

Der Dr. Henry hatte für die Zusammensetzung der Krystalle angegeben:

Schwefelsäure	70,67	oder	5	Atome
Salpetrige Säure (*ac. nitrique*)	13,42	-	1	-
Wasser	15,91	-	5	-

Hienach ist nicht erklärlich, weshalb die Schwefelsäure sich nicht durch einen Ueberschufs von Unter-Salpetersäure gänzlich in Krystalle verwandele.

Hr. Gaultier de Claubry fand diese Krystalle bestehend aus:

Schwefelsäure	65,59
Salpetriger Säure	23,83
Wasser	10,45.

Die Rechnung giebt:

Schwefelsäure	64,08	oder	5	Atome
Salpetrige Säure (*ac. nitrique*)	24,42	-	2	-
Wasser	11,50	-	4	-

Die Krystalle können demnach als eine wasserhaltige schwefelsaure salpetrige Säure angesehen werden.

Will man sich eine grofse Quantität der Krystalle verschaffen, ohne sie ganz rein zu verlangen, so stelle man eine Flasche mit Unter-Salpetersäure in eine Kältemischung von —20° C., und leite schwefligsaures Gas hinein. Es bilden sich Krystalle, deren Menge man ge-

wissermafsen beliebig vermehren kann, wenn man Wassertropfen durch ein ausgezogenes Rohr hineinfallen läfst. Es entsteht gewissermafsen ein Vacuum und es bildet sich eine grofse Menge der Krystalle.

Die Theorie der Schwefelsäurebildung war demnach nicht vollkommen bekannt, und die Versuche des Hrn. Gaultier beweisen, dafs bei der gegenseitigen Reaction von schwefliger Säure, Unter-Salpetersäure und Wasser, sich eine Portion der Unter-Salpetersäure mit Entwicklung von Stickgas zersetzt, und dafs die erzeugte Schwefelsäure sich mit der salpetrigen Säure und dem Wasser zur Bildung der Krystalle verbindet.

IX. *Ueber den Johannit, eine neue Species des Mineralreichs; von Wilhelm Haidinger.*

(Ursprünglich für die Abhandlungen der K. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften bestimmt.)

Die Formen des Johannits gehören in das hemiprismatische System. Ich habe nur zwei Varietäten wahrnehmen können; eine sieht man in beistehender Figur abgebildet, die andere ist dieser ähnlich, bis auf die Flächen *d* und *e*, welche an derselben fehlen.

Obwohl die Krystalle ziemlich gut ausgebildet sind und scharfe Kanten haben, so sind sie doch so ungemein klein und mit einander in traubenförmigen Drusen verwachsen, dafs es bedeutende Mühe macht, die wahre Form herauszubringen, und noch mehr die Winkel zu messen.

Die letzteren konnte ich nur annähernd bestimmen wie folgt:

a gegen *a'* anliegend	=111°
a gegen *b*	=118
a gegen *c'* oder *a'* gegen *c*	= 87 28'
b gegen *c*	=128 32
b gegen *d*	=134 5
b gegen *e* (über *c*)	=101 15

Es ist mir nicht gelungen, ohne ziemlich gewaltsame Hypothesen, Abmessungen einer die Grundgestalt repräsentirenden Pyramide aus den angegebenen Winkeln zu berechnen. Ich habe daher vorgezogen, die Winkelmaafse, wie ich sie durch die Anwendung des Reflexions-Goniometers erhielt, anzugeben, in der Erwartung, dafs sich künftig gröfsere und zusammengesetztere Krystalle der Substanz finden werden, aus denen man die näheren Verhältnisse der Krystallreihe leichter und genauer wird bestimmen können.

Der Kleinheit der Krystalle wegen ist auch die Theilbarkeit sehr schwer zu beobachten. Doch bemerkte ich Spuren nach den Flächen *a*, auch nach einer Fläche, welche die scharfen Kanten zwischen *b* und *c* hinwegnimmt; übrigens findet unvollkommen muschliger Bruch statt. Die Flächen sind glatt, die *b*, *d*, *c*, *e* wenig, parallel ihren gemeinschaftlichen Combinationskanten, gestreift.

Der Johannit besitzt Glasglanz; seine Farbe ist ein ungemein schönes hohes Grasgrün, das im Striche blafs zeisiggrün wird. Die Krystalle sind halb durchsichtig. Er ist milde. Die Härte =2,0...2,5, etwas gröfser, als die des hexaëdrischen Steinsalzes. Das eigenthümliche Gewicht fand ich bei

12° R. =3,191.

Er ist etwas im Wasser auflöslich, und erweckt auf der Zunge einen schwachen, mehr bitteren als zusammenziehenden Geschmack.

Der Johannit gehört in die erste Klasse des Mohs'-

schen Mineralsystems, und zwar in die Ordnung der Salze.

Da es einst nothwendig werden wird, den ganzen Inhalt derselben zu ordnen und unter Geschlechter zu bringen, wobei die Species ohnediefs mit systematischen Benennungen versehen werden müssen, so will ich jetzt nicht durch eine voreilige Bestimmungen diese Namen unnöthig vervielfältigen. In das Geschlecht der Vitriolsalze gehört er nicht; die von John *) vorgeschlagene Benennung, Uranvitriol, erinnert an alchemistische Vorstellungen (? *P.*), die lange und mit Recht vergessen sind.

Ich fühle ein seltenes Vergnügen, indem ich den Namen *Johannit* für die Species vorschlage; denn noch hat kein Mineraloge, um einen wissenschaftlichen Mäcen seines Faches zu ehren, Gelegenheit gehabt, den Namen des Bruders seines Herrschers einer neuen Species beizulegen.

Dieses Glück wurde mir durch die besondere Gnade Sr. kaiserlichen Hoheit des durchlauchtigsten Erzherzogs Johann zu Theil.

Es war mir vergönnt, die Erinnerung an Seinen Namen, auf dem man mit Vergnügen in der Geschichte der neueren Zeit verweilt, auch den spätesten Verehrern einer Seiner Lieblingswissenschaften aufzubewahren, so viel an mir liegt, und so lange ich hoffen darf, dafs das Fortschreiten der Wissenschaft, als durch die Arbeiten der gegenwärtigen Periode begründet, anerkannt werden wird; und welcher Mineraloge wünscht und erwartet nicht, dafs man sich bei den wissenschaftlichen Resultaten seiner Forschungen auch seiner übrigen Verhältnisse im Leben erinnern möge?

Ich sah die Stücke, welche mir zur Untersuchung dienten, zuerst in der an ausgezeichneten böhmischen Mineralien reichen Sammlung des Hrn. Bergamts-Actuars Peschka in Joachimsthal, als ich diese berühmte Berg-

*) Chemische Schriften, Bd. VI. S. 245.

stadt im Frühjahre 1826 mit Hrn. Robert Allan besuchte. Als durch die Liberalität des Grafen Kaspar von Sternberg auch diese Sammlung zum Nutzen des Allgemeinen dem böhmischen Museum einverleibt wurde, erbot sich mir im Frühjahre 1829 die angenehme Gelegenheit, diese Species näher zu untersuchen. Lange schon hatte ich auch gewünscht, einer vaterländischen Species den Namen Johannit beizulegen, und mir hierzu von Seiner kaiserlichen Hoheit die Erlaubniſs erbeten; vorzüglich aber dieser, deren schönes Grün mich lebhaft an die Alpen erinnerte, in denen der hohe Mann durch eigene Wahl heimisch ist, dessen Namen sie tragen sollte.

Hr. Prof. Zippe, dem ich schon so vieles verdanke, was mir zur nähern Bestimmung mehrerer interessanten Mineralien gedient, erlaubte mir, auch diese Stücke mitzunehmen und zu untersuchen. Ich bin ihm um so mehr in dem gegenwärtigen Falle verbunden, da er selbst schon mehrere gelungene Arbeiten geliefert hat, und die Bestimmung einer neuen Species besonders reizend ist. Man kann diese Species mit Recht in der Mineralogie als neu betrachten, obwohl John bereits eine qualitative Analyse davon bekannt gemacht hat, da die naturhistorischen und chemischen Eigenschaften so unvollkommen beschrieben wurden, daſs man nicht einmal aus denselben, sondern aus ganz andern und zufälligen Verhältnissen auf die Identität des Johannits mit dem sogenannten Uranvitriole schlieſsen kann.

So verdanke ich nur Hrn. Peschkas, den ich eigens deswegen besuchte, mündlicher Versicherung die volle Ueberzeugung davon.

Der Johannit giebt, in einer Glasröhre in der Flamme einer Weingeistlampe geglüht, eine ziemliche Menge Wasser, wobei eine dunkel schwärzlichbraune Masse zurückbleibt, die zerreiblich ist, aber doch noch Spuren der Krystallisation des angewandten Minerales zeigt.

Mit Soda auf Kohle geglüht, und dann auf eine blanke

Oberfläche von Silber gelegt und mit Wasser befeuchtet, färbt sich diese Oberfläche schwarz von Schwefelsilber. Auch bemerkt man deutlich den Geruch von Schwefelwasserstoffgas.

Länger in der Reductionsflamme gehalten, und noch einmal mit Soda umgeschmolzen, erhält man Kupferkörner.

In Borax löst sich der Johannit zu einem schönen grünen Glase auf, sowohl in der inneren, als auch in der äufseren Flamme. In der ersten erscheint die Perle auch wohl roth und undurchsichtig beim Abkühlen, von Kupferoxydul.

Mit Phosphorsalz erhält man blofs die grünen Farben, in der äufseren Flamme mehr von Kupfer, in der inneren mehr von Uran.

Bei sehr lange fortgesetztem Blasen mit der inneren Flamme überzieht sich die Perle, wenn man verhältnifsmäfsig viel Johannit angewendet hat, höchstens mit einer schwärzlichen metallischen Haut.

Mit Zinn erscheint jedoch das Roth von Kupferoxydul.

Auch aus einer Auflösung des Johannits in Salpetersäure fällt ätzendes Ammoniak einen orangegelben Niederschlag, und nimmt dann selbst eine blaue Farbe an. Der Niederschlag verhält sich vor dem Löthrohr wie Uranoxyd.

Die Bestandtheile des Johannits sind also Wasser, Schwefelsäure, und die Oxyde des Kupfers und Urans. Ueber die genaueren chemischen Verhältnisse der Mischung wird uns wohl bald Hr. Prof. Berzelius belehren, dem Hr. Sefström eine kleine Quantität davon zu überbringen die Güte gehabt hat.

Der Johannit ist ein eben so seltenes als schönes Mineral. Die einzigen bis jetzt bekannten Stücke wurden bei der Gewältigung einer alten Strecke in den Geisterbauen, nahe an der Eliaszeche bei Joachimsthal, im

ahre 1819 gefunden. Sie lagen auf einem Bergtroge, ls Ueberzug secundärer Bildung auf Stufen von Uranerz.

Ohne Zweifel ist freie Schwefelsäure, wie auch John bemerkt, wahrscheinlich durch Verwitterung von Kiesen ntstanden, die nächste Veranlassung zur Entstehung des Johannits gewesen.

Er ist auf der Lagerstätte von Gyps, in nadelförmigen Krystallen, begleitet, die ebenfalls secundäre Bildungen sind.

X. *Ueber eine auffallende Verminderung des specifischen Gewichts, die der Vesuvian durch das Schmelzen erleidet; von G. Magnus.*

Mit einigen Versuchen über die chemische Zusammensetzung der Vesuviane beschäftigt, schmolz ich zu wiederholten Malen den braunen, zu Egg bei Christiansund n Norwegen, in schönen grofsen Krystallen vorkommenden Vesuvian in einem Platintiegel, und hatte dabei Gelegenheit die folgende Erscheinung zu beobachten.

Das specifische Gewicht des Vesuvians im ungeschmolzenen Zustande liegt, nach meinen Versuchen, zwischen 3,35 und 3,45; so fand ich das

des Vesuvians	vom		Vesuv	zu	3,420
-	-	-	Banat	-	3,368
-	-	-	Wilwi Flusse	-	3,40
-	-	-	Egg	-	3,45
-	-	-	Slatoust im Ural	-	3,41
-	-	-	Fassa Thale		3,37

bei der Temperatur von 15° C.

Als ich indefs das specifische Gewicht des geschmolzenen Vesuvians von Egg untersuchte, fand ich dasselbe nur zu 2,957; eine Verschiedenheit, die gewifs weder zufällig noch unbedeutend ist, da dieselbe $\frac{1}{7}$ des specifischen

Gewichts des ungeschmolzenen Fossils beträgt. Es versteht sich, dafs beide specifischen Gewichte bei Einer Temperatur genommen waren, obgleich selbst ein grofser Unterschied in derselben, doch keine so grofse Gewichtsverschiedenheit hätte hervorbringen können.

Wiewohl ich überzeugt zu seyn glaubte, dafs das geschmolzene Stück keine Blasen enthielt, so wurde zur mehreren Sicherheit der Versuch nochmals wiederholt, und ein zweites Stück gewogen; das specifische Gewicht desselben betrug 2,965, also genau so viel als das des ersten, woraus hervorgeht, dafs hier kein solcher Beobachtungsfehler dieses auffallende Resultat veranlafst haben konnte. Um diesen Einwand jedoch ganz zu widerlegen, wurde ein Stück des geschmolzenen Fossils zum feinsten Pulver gerieben, und nun das specifische Gewicht dieses Pulvers untersucht; es fand sich dasselbe 2,944, also eben so wie vorhin.

Da es mir nicht unbekannt war, dafs der Vesuvian beim Schmelzen vor dem Löthrohre sehr viele Blasen entwickelt (eine Eigenschaft, die er mit mehreren Fossilien gemein hat), und da auch bei der Schmelzung desselben im Platintiegel das Entweichen dieser Blasen deutlich zu beobachten gewesen war, so kam ich auf den Gedanken, ob nicht etwa hier ein wesentlicher Bestandtheil gasförmig entweiche, wodurch die chemische Zusammensetzung und somit auch das specifische Gewicht dieses Fossils so bedeutend verändert werde. Da mir nichts mehr von dem Vesuviane von Egg zu Gebote stand, so wurden 15,531 Grm. eines reinen und sehr schön ausgebildeten grofsen, grünen Vesuviankrystalls von Sibirien in einen Platintiegel gebracht und mit diesem gewogen. Zur Vorsicht wurde dieser in einen gröfseren Platintiegel gesetzt, beide durch etwas dazwischengelegte Magnesia von einander getrennt erhalten, dann in einen hessischen Tiegel gestellt, und so die Masse in Flufs gebracht. Das geschmolzene Fossil war, wie das von Egg, dem unge-

schmolzenen an Farbe und Durchscheinenheit vollkommen gleich; nur die Härte war bei beiden durch das Schmelzen etwas geringer geworden, und von blättrigem Bruch war keine Spur zu bemerken. Durch das Schmelzen hatte der Tiegel mit dem darin befindlichen Fossil 0,123 Grm. an Gewicht verloren, was etwa 0,7 Procent von den angewendeten 15,534 Grm. beträgt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs dieser Gewichtsverlust nur von atmosphärischer Luft herrührt, die zwischen den Lamellen der an Sprüngen so sehr reichen Vesuian-Krystalle enthalten gewesen; denn da hier an organische Einmengungen nicht zu denken ist, so wäre nur anzunehmen, dafs es Spuren der so häufig den Mineralien beigemischten Flufssäure wären, die hier sich verflüchtigt hätten. Da diese aber nur verbunden mit Kieselerde als Fluorkieselgas sich hätte entwickeln können, so würden die 0,7 Procent des Gewichtsverlustes nur 0,29 Procent Flufssäure des Fossils entsprechen, welche Quantität wohl unmöglich eine solche Verschiedenheit in dem specifischen Gewichte veranlafst haben könnte. Aufserdem haben mich analytische Versuche keine Flufssäure in den Vesuvianen finden lassen. Dieser Vesuvian von Sibirien, der sein Aeufseres und namentlich seine Farbe durchaus nicht durch das Schmelzen geändert hatte, war so schön geflossen, dafs ich im Stande war mir ein Stück desselben zu einem Ringstein schleifen zu lassen, dessen specifisches Gewicht ich zu 2,956, also ebenfalls um $\frac{1}{7}$ geringer als das des ungeschmolzenen Steines fand.

Wenn aber kein zur Zusammensetzung des Fossils gehöriger Bestandtheil bei der Schmelzung desselben entwichen ist, so fragt es sich, woher denn dieser so bedeutende Unterschied im specifischen Gewichte rühre, und ob derselbe etwa damit zusammenhänge, dafs das Fossil vor dem Schmelzen krystallisirt ist, während es nachher auch nicht eine Spur von Krystallisation mehr an sich trägt.

Daſs die Veränderung dieses Zustandes auch eine Aenderung im specifischen Gewichte hervorbringen müsse, wird wohl ein Jeder zugeben, welche Vorstellung er sich auch von der Natur eines Krystalls mache. Denn denkt man sich, wie Haüy, die Krystalle aus kleinen Theilen zusammengesetzt, die alle die primitive Form ihres Krystalls haben, so ist begreiflich, daſs diese den kleinsten Raum einnehmen werden, wenn sie gehörig geordnet sind, so daſs ihre gleichnamigen Axen nach einer Richtung liegen, wie das in einem Krystalle der Fall ist; daſs sie hingegen einen gröſseren Raum einnehmen werden, wenn sie bei dem Erstarren der geschmolzenen Masse nicht Zeit genug gehabt, sich gehörig zu ordnen, indem alsdann leere Räume zwischen ihnen vorhanden sind, gerade wie Mauersteine, die man unordentlich über einander schüttet. Denkt man sich aber, daſs die Krystalle aus Atomen bestehen, die durch anziehende und abstoſsende Kräfte in Entfernung von einander gehalten werden, so müssen diese Kräfte für ein und dasselbe Atom nach den verschiedenen Richtungen verschieden seyn, und somit kommt diese Vorstellungsweise auf die frühere zurück. Die Veränderung des spec. Gew erklärt sich nach beiden durch die Verschiedenheit der Lage, welche die Atome des Vesuvians durch das Schmelzen gegen einander annehmen. — Als einen andern möglichen Fall könnt man sich vielleicht denken, daſs die Atome der einzelnen Bestandtheile, aus denen der Vesuvian zusammengesetzt ist, ihre Lage durch das Schmelzen gegen einander verändert hätten, so daſs der Vesuvian, wiewohl keiner seiner Bestandtheile entwichen oder hinzugekommen ist, doch nicht mehr als dieselbe chemische Verbindung zu betrachten wäre. Für diese Vorstellung spricht besonders der Umstand, daſs dieses Fossil, wie v. Kobell zuerst bemerkt hat, nach dem Schmelzen leicht von Säuren zersetzt wird, während es ihnen vor demselben, selbst wenn es noch so fein geschlämmt ist, vollkommen widersteht.

Ich

Ich habe mich bemüht zu untersuchen, ob noch andere Fossilien, als der Vesuvian, durch Schmelzung eine eben so bedeutende Veränderung in ihrem specifischen Gewicht erleiden. Die Anzahl derer, die zu diesem Versuche angewendet werden können, ist nur gering, da fast alle leicht schmelzbaren Wasser enthalten, und von den wasserfreien nur sehr wenige bei der Temperatur, die wir in unsern Oefen hervorbringen können, schmelzen. So ist es mir schon nicht mehr gelungen, Feldspath (Adular) zum dünnen Fluſs zu bringen. Zwar war derselbe durch die angewandte sehr bedeutende Hitze in dem unteren Theile des Tiegels geschmolzen; allein durch eine Lupe betrachtet, waren die geschmolzenen Stücke voll von feinen Bläschen. Der Unterschied im specifischen Gewichte enthält daher hier nichts beweisendes, obgleich er bedeutend genug war, da das specifische Gewicht des geschmolzenen Fossils nur 1,921 betrug, während dasselbe vor dem Schmelzen 2,55 gewesen, und es sich also fast um $\frac{1}{4}$ verringert hatte. Nur der Granat und der Epidot sind fast eben so leicht schmelzbar als der Vesuvian. Ein rothbrauner Granat von Grönland, dessen specifisches Gewicht 3,9 betrug, hatte nach dem Schmelzen nur ein specifisches Gewicht von 3,05, war also auch fast um $\frac{1}{4}$ leichter geworden; allein er hatte auch seine Farbe geändert und war grün, und hatte also eine Veränderung in seiner chemischen Beschaffenheit erlitten. Aehnliche Schwierigkeiten kamen bei allen Fossilien vor; entweder konnten dieselben nicht geschmolzen werden oder sie enthielten flüchtige Bestandtheile, namentlich Wasser, oder sie reducirten sich beim Schmelzen. Eben diese Schwierigkeiten zeigten auch die künstlichen Salze; die wenigen wasserfreien, wie schwefelsaures Kali, Kochsalz, chromsaures Kali u. dergl. m., krystallisirten nach dem Schmelzen jedesmal wieder, was ich auch für Vorsichtsmaſsregeln dagegen bei der Abkühlung derselben anwenden mochte. Eben so ging es auch mit Realgar; der im

Handel vorkommende zeigt durchaus kein krystallinisches Gefüge, als ich aber einige Krystalle schmolz, krystallisirte die geschmolzene Masse jedesmal wieder, und zeigte ein um so wenig geringeres specifisches Gewicht, als die gröfseren Krystalle, dafs diefs, besonders bei der geringen Quantität, die ich anwenden konnte, leicht einem Beobachtungsfehler zuzuschreiben seyn möchte. — Auch Anhydrit krystallisirt nach dem Schmelzen wieder, und eben so Flufsspath, der beim Erhitzen decrepitirt, dabei seine Farbe ändert und weifs wird, dann aber im Feuer eines Porcellanofens schmilzt, jedoch beim Abkühlen wieder krystallinisches Gefüge annimmt, Blätterdurchgänge zeigt, die den Winkel des regulären Octaëders mit einander bilden, und dasselbe specifische Gewicht als vor dem Schmelzen hat.

Es ist mir daher nicht möglich gewesen, noch andere Beispiele aufzufinden, wo ich das specifische Gewicht ein und desselben Körpers im krystallisirten und nicht krystallisirten Zustande hätte untersuchen können; besonders da die sogenannten derben Massen, die in der Natur vorkommen, entweder durch fremde Einmischungen verunreinigt sind, oder, bei näherer Betrachtung, Spuren von krystallinischem Gefüge zeigen. Allein wiewohl es leider bis jetzt an analogen Erscheinungen fehlt, um zu beweisen, dafs diese bedeutende Verschiedenheit des specifischen Gawichts beim Vesuvian wirklich nur auf dem Uebergange aus dem krystallisirten Zustande in den nicht krystallisirten beruhe, so habe ich doch von der andern Seite durchaus keinen andern Grund für diese Verschiedenheit auffinden können, deren Vorhandenseyn auf jeden Fall durch die Uebereinstimmung der angestellten Versuche, sogar für verschiedene Species, aufser allem Zweifel gesetzt ist.

Schliefslich mufs ich noch anführen, dafs, wie Guyton Morveau*) gefunden hat, Reaumur'sches Por-

*) *Annal. de chim. LXXIII. p.* 113.

llan, das bekanntlich erhalten wird, indem man Glas nge glühend erhält und dann langsam erkalten läfst, ein ecifisches Gewicht von 2,77 bis 2,80 hatte, während is Glas, aus dem es bereitet worden, nur ein specifi- hes Gewicht von 2,62 besafs. Sollte, wie diefs aus llem hervorzugehen scheint, die Veränderung, die das las bei dieser Abkühlung erleidet, nur darin bestehen, ifs es einen krystallinischen Zustand annimmt, ohne sich iemisch zu verändern, so wäre diese Beobachtung ein deut- cher Beweis für die Richtigkeit der obigen Annahme.

I. *Wie genau kannte man am Ende des achtzehnten Jahrhunderts das Gewicht unserer Atmosphäre? von J. F. Benzenberg.*

---

m Jahr 1643 wurde die Quecksilberwage von Torricelli erfunden, und dann 19. Dec. 1648 wandte sie Perier, der Schwager von Pascal, auf die Höhenmessung es Puy-de-Dôme an. Bis zum Jahre 1800 waren es 57 Jahre, dafs man die Wage hatte, um die Luft mit ir zu wägen.

Unsere Erde ist von einem Luftkreise umgeben, und e höher man in ihm steigt, desto niedriger stehen die Quecksilberwagen.

Am Aequator stehen sie fast völlig gleich, und der Unterschied beträgt etwa nur 1 Linie. Aber in hohen Breiten, wie z. B. in Petersburg, steigt und fällt die Wage im 2 Zoll.

Man ist zuerst im mittleren Europa auf die Bestimmung vom Stand der Quecksilberwage gekommen. Weil iber das Quecksilber immer steigt und fällt, so hat man 10 Jahre Zeit gebraucht, um den mittleren Stand des Quecksilbers am Ufer der See zu haben.

Man hat in Venedig den Stand der Quecksilberwage auf 28,18 Zoll angegeben. Es liegt an der See aber durchaus im festen Lande. Die Wärme ist 10° R.

Schuckburgh stellte, im Jahr 1775, 132 Beobachtungen an, theils in England theils in Italien und fand 28,185 Par. Zoll. Die mittlere Wärme war gleich 10° R.

Bugge in Copenhagen machte aus 48jährigen Beobachtungen, die er von 1750 bis 1798 anstellte, die mittlere Höhe der Quecksilberwage zu 28,185 Par. Zoll. Die mittlere Wärme des Quecksilbers gleich 10° R.

Hr. v. Silvabelle beobachtete zu Marseille von 1783 bis 1792 mit einer Quecksilberwage, die ihm von Mannheim überschickt war, zu 28,18 Par. Zoll bei 10° R. Wärme.

Die von der Pariser Sternwarte will ich übergeben da sie zu weit von der See ist. Hr. von Ramond führt eine Tafel an, worin er den Unterschied mit Zenith-Distanzen um 42 Fufs verschieden findet. Der Stand der Quecksilberwage war ungefähr das Mittel.

Die von London will ich ebenfalls nicht anführen, weil England eine Insel ist, und die Seeluft viele Wasserdünste enthält, und daher leichter ist.

Die von Genf will ich auch nicht anführen, weil Genf 50 Meilen von der See ist.

Wir haben demnach Folgendes:

1) die von Venedig gaben	28,18 Par. Zoll bei 10° R.
2) die von Schuckburgh im Jahr 1775 gaben	28,185 - - - 10
3) die von Bugge in Copenhagen von 1750—1798	28,185 - - - 10
4) die von Silvabelle von 1783—1792 gaben	28,18 - - - 10
Mittel	28,182 Par. Z. bei 10° R.

Dieses ist der Stand der Quecksilberwage am Ufer

er See *auf der ganzen Erde,* nämlich: 28,182 Par. Zoll ei 10° R. Wärme. Und so genau wufste man es im ahr 1800.

Am Aequator ist die Schwere geringer als am Pol. ieses macht auf die Pendellänge 2,4 Linien. *Allein das uecksilber ist leichter und die Luft ist leichter.*

Ich halte dafür, dafs man im Jahr 1800 bis auf $\frac{1}{1000}$ Zoll das Gewicht der Luft gegen Quecksilber gennt habe, und dafs es entweder 28,182 Zoll oder 28,183 oll gewesen sey.

$\frac{1}{1000}$ Zoll der Quecksilberwage macht 0,9 Fufs uft aus.

Wenn 0,001 Zoll 0,07 Pfd. wiegt, so ist diefs die ngewifsheit, *mit welcher* 1 *Quadratfufs Luft gedrückt ird.* Ein Paris. Quadratfufs wiegt (28,182 Zoll Höhe) 225 Pfund Luft.

Also am Ende des achtzehnten Jahrhunderts betrug ie Ungewifsheit im Stande der Quecksilberwage gleich $\frac{1}{1000}$ *Zoll bei einer Höhe von* 28,182 *Zoll. Dieser* $\frac{1}{1000}$ *Zoll ist* 0,9 *Fufs Luft, oder am Gewicht auf* 1 *Quaratfufs* 0,07 *Pfund.*

Das ist also die Ungewifsheit, die am Ende des chtzehnten Jahrhunderts bei den Quecksilberhöhen stattand.

XII. *Ueber den mittleren Stand des Wärmemessers in Düsseldorf; von J. F. Benzenberg.*

Wenn der Stand des Wärmemessers im Sommer am öchsten ist, so ist er 29$\frac{1}{2}$ Grad R. im Schatten; so hoch tand er am 3. August 1826 in Aachen. Wenn er am iefsten steht, so steht er —24° R. So hat er im Win-

ter von 1826 in Frankfurt gestanden. Also 54° R. Veränderung in der Luft. Ich habe die höchste Wärme bei 26° R. gehabt, und die höchste Kälte bei —18° R. Dieses war in Düsseldorf. Also 44° R. Veränderung in der Luft. Mein Keller, der 12 Fufs tief ist und gewölbt, hat im Durchschnitt +7° R. Im Winter, wenn es sehr stark und anhaltend friert, dann geht er nahe bis auf den Gefrierpunkt. Und im Sommer, wenn es sehr lange heiss ist, wird er 12 bis 14° R. haben. Also hat der Keller 4 bis 5 Mal weniger Veränderung wie die Luft im Freien, nämlich 12 bis 14° R.

Ich habe 30 Fufs unter der Strafse meinen Wasserbrunnen. Dieser hat auf dem Hofe eine Pumpe, und wenn es im Winter friert wird die Pumpe abgelassen und eine zweite und kleinere Pumpe ist dann im Keller. Das Wasser steht im Brunnen 24 Fufs unter der Strafse und ist also noch 6 Fufs Wasser in demselben. *Dieses Wasser wird den Wärmegrad haben, den die Erdschicht hat, welche 24 Fufs tief ist.* Man hat also nur dieses Wasser zu untersuchen, um den Wärmegrad zu finden, der in einer Tiefe von 24 Fufs ist. Denn das Wasser und der Sand haben immer genau dieselbe Temperatur, und 24 Fufs unter Tage ist der Sand und das Wasser ruhig, *und beide es haben keinen Einflufs mehr von der äufseren Luft.*

Der Wärmemesser stand heute im Keller 4° R. über Null.

Ich liefs nun Wasser pumpen, und zwar so viel dafs man unten aus dem Brunnen das Wasser heraufholte. Dann liefs ich einen Wassereimer voll pumpen und hing den Wärmemesser hinein. Wenn er eine Viertelstunde gehangen hatte, las ich den Wärmemesser ab, schüttete das Wasser aus und liefs wieder aufs Neue pumpen, wobei ich dann den Wärmemesser wieder einhängte, u. s. w.

Den 22. Dec. 1830	3^h	Nachmittags	7°,3 R.
	3 15'	-	7 ,3 -
	3 30	-	7 ,3 -
	3 45	-	7 ,3 -
	4	-	7 ,3 -
	4 15	-	7 ,3 -
		Mittel	7°,3 R.

Also 7°,3 R. ist die Wärme bei 24 Fuſs Tiefe. Da aber die Wärme nach dem Mittelpunkt der Erde zunimmt, und zwar 140 Fuſs für 1° R., so nimmt sie für 24 Fuſs 0°,2 R. zu; also 7°,3 R. —0°,2 R. =7°,1 R. *Also ist* 7°,1 *R. die Wärme an der Oberfläche der Erde in Düsseldorf.* Während des Umschüttens fiel der Wärmemesser immer um $\frac{1}{2}$ Grad. Aber wenn er wieder in's Wasser kam, stieg er wieder eben so viel.

Ich werde nun 12 Mal dieses Jahr messen, und immer am 22. jedes kommenden Monats. Wahrscheinlich findet man aber immer dasselbe.

Der Wärmemesser war von Hrn. Mechanicus Mauch in Cöln. Er hatte eine elfenbeinerne Skale, die sehr gut geschnitten war, und worauf man den Stand des Quecksilbers mit aller Schärfe sehen konnte. Er war 1$\frac{1}{2}$ Fuſs lang.

Ich war 1810 zu Iverdun in der Schweiz, wo ich Hrn. Leop. v. Buch traf. Dieser sagte mir, daſs das beste Mittel, die mittlere Temperatur eines Orts zu finden, das sey, den Wärmemesser in den Brunnen zu tauchen, der 30 bis 40 Fuſs tief wäre; *denn hierdurch fände man die Temperatur der Erde.*

Aber am genauesten ist wohl die mittlere Wärme in Paris angegeben. Der Wärmemesser ist in den Souterains der Pariser Sternwarte, aus denen Bausteine schon seit einigen hundert Jahren gebrochen werden.

Hier hängt der Wärmemesser 87 Fuſs unter Tage, und steht 11°,7 hunderttheilig über dem Gefrierpunkt des Wassers. Dieses ist 9°,4 R.

Sonst hatten sie 12°,075 hunderttheilig angegeben: allein Hr. Arago entdeckte einen Fehler in der Theilung der Skale, welcher 0,38 Grad war. Dieses mufs abgezogen werden. Also 12°,075 — 0°,38 = 11°,695, welches zu 11°,7 angenommen wird, und das sind 9°,4 R.

Allein aufser diesem Fehler ist wahrscheinlich noch ein zweiter vorhanden, welcher von der Wärme der Erde herkommt, *und der sich um jede* 112 *Fufs* 1° *C. vermehrt.*

Wenn 112 Fufs 1° thun, so thun 87 Fufs 0°,78 C. welche noch abgezogen werden müssen.

Man hat also 11°,7 — 0°,78 = 10°,92 C., welches 8°,74 R. ist. (Siehe über die warmen Quellen in Aachen, von J. F. Benzenberg.) 8°,74 R. scheint mit 7°,1 R. besser zu stimmen, welches man in Düsseldorf hat, als die andere 9°,4 R. in Paris.

XIII. *Wirkung des Arseniks auf die Pflanzen; von E. F. Leuchs.*

Die in diesen Annalen, Bd. 14. S. 499., mitgetheilten Versuche, über die Einwirkung höchst verdünnter Auflösungen von Arsenikoxyd in Wasser, in denen man die Samen einweicht, habe ich seitdem im April 1829 nochmals wiederholt, und vollkommen bestätigt gefunden, daher meine Angabe der Hauptresultate nicht uninteressant seyn dürfte.

1. *Vers.* In einem ganz finstern warmen Keller, dessen Luftlöcher sorgfältig verstopft waren, wurden von weifsem, thonhaltgem, aber humusfreiem Sande drei Reihen Beete gemacht. Jede Reihe hatte 16 Beete, wovon 8, jedes mit 110 Stück, 16 Stunden in gewöhnlichem Wasser eingeweichter Wicken, und acht mit diesen abwechselnde

mit in eben so viel Wasser, das eine höchst unbedeutende Menge Arsenikoxyd enthielt, gleich lang eingeweichten Wicken besäet wurden. Die erste Arsenikoxydlösung enthielt nach der Verdünnung, wenn man annimmt, daſs 100 Gran Wasser 2 Gr. lösen, $\frac{9}{1000}$ Gran Arsenikoxyd, jede folgende die Hälfte, also die 24ste $\frac{1}{100.000.000}$. Nach 38 Tagen wurden die Wickenpflanzen an der Wurzel abgeschnitten, gezählt, gewogen, getrocknet und wieder gewogen, und dann berechnet, wie viel jede Pflanze 1) frisch im Durchschnitt wog, 2) wie viel getrocknet, und 3) wie viel 100 Th. frischer Pflanzen trocken wiegen.

Ergebnisse.

Erste Beetenreihe. Die Auflösung in den 8 Beeten enthielt, stets um die Hälfte an Gehalt abnehmend, $\frac{9}{1000}$ Gran bis $\frac{7}{100.000}$ Gran Arsenikoxyd. Vergleicht man jedes mit den daran stoſsenden Beeten, wo in bloſsem Wasser eingeweichte Wicken gesäet wurden, so wiegen alle in Arsenik geweichte Wicken, frisch und getrocknet, weniger; 100 Th. gaben dagegen getrocknet mehr. Nur ein Beet machte eine Ausnahme. Addirt man die Durchschnittsgewichte einer Wicke in den 8 Arsenik- und den 8 Wasserbeeten, so erhält man bei

Arsenik	P^1 24,076	P^2 1,9731	Proc. 65,665 *)
Wasser	P^1 23,905	P^2 1,8941	Proc. 63,185

Hieraus folgt, daſs das Arsenikoxyd das Wachsthum etwas gehindert hat.

Zweite Beetenreihe. Fing mit der neunten Verdünnung an, die $\frac{35}{1000.000}$ Gran Arsenikoxyd enthielt, und endete mit der sechzehnten, von $\frac{27}{100.000.000}$ Gehalt. Beet mit Beet verglichen, haben alle Arsenikbeete ohne Ausnahme ein kleineres P^1, ein kleineres P^2 (Verdünnung

*) Der bequemeren Uebersicht wegen bezeichne ich mit P^1 das Gewicht jeder einzelnen Pflanze im frischen Zustande; mit P^2 dasselbe nach dem Trocknen; und mit Proc., wie viel 100 Theile frischer Pflanzen nach dem Trocknen wiegen.

9 und 14 ausgenommen), aber ein gröfseres Proc. als die Wasserbeete (mit Ausnahme der 22 Wasserbeete, die zunächst bei den Arsenikbeeten, der 11. und 15. Verdünnung waren).

Die Durchschnittssummen sind von den 8 Beeten bei

Arsenik P^1 23,182 P^2 1,8344 Proc. 63,306
Wasser P^1 24,550 P^2 1,9145 Proc. 62,315

und stimmen mit dem obigen Resultate, aber die Differenzen beider Beetesummen sind kleiner, weil die verdünnteren Arseniklösungen weniger nachtheilig waren.

Dritte Beetenreihe, oder 17. bis 24. Verdünnung von $\frac{13}{100,000,000}$ bis $\frac{1}{1000,000,000}$ Gran Arsenikgehalt. Auch hier ist das P^1 bei allen Arsenikbeeten (Verdünnung 17., 18., 19. und 23. ausgenommen) kleiner, P^2 ist ebenfalls kleiner (mit Ausnahme bei der 17., 18., 19., 21., 23. und 24. Verdünnung), das Procent-Gewicht aber gröfser, mit Ausnahme der 22. Verdünnung.

Die Durchschnittsgewichts-Summe der 8 Beete sind

bei Arsenik P^1 22,203 P^2 1,8156 Proc. 65,386
- Wasser P^1 22,707 P^2 1,7264 Proc. 60,920

Das gröfsere P^2 bei den Arsenikwicken würde hier beweisen, dafs das Arsenik nützlich gewirkt habe, wenn nicht das kleinere P^1 und gröfsere Proc. diesem entgegenstände.

Die Hälfte des Wassers wurde beim Einweichen nicht von den Wicken eingesogen; man mufs daher annehmen, dafs sie auch nur die Hälfte des darin enthaltenen Arsenik eingesogen. Bei $\frac{1}{1000,000,000}$ Arsenik kam demnach auf jede der 110 Wickensaamen $\frac{1}{110,000,000,000}$ Gran, und nach letzterer Voraussetzung gar nur die Hälfte dieser höchst unbedeutenden Menge, und dennoch zeigen die Ergebnisse einen nachtheiligen Einflufs derselben.

Man könnte gegen die Richtigkeit obiger Resultate aus folgenden Gründen Einwendungen machen:

1) Wurden die Pflanzen nach dem Abschneiden auf Papier gelegt und der Reihe nach gewogen. Da stets die innere Beetenreihe (16 Beete) abgeschnit-

ten wurde, und das Zählen und Wiegen Zeit wegnahm, mufsten die zuletzt gewogenen durch Eintrocknen an der Luft an Gewicht verlieren, und dadurch auch die Angabe, wie viel 100 Th. getrocknet gaben, unrichtig werden. Allein da die Papierbogen mit den Pflanzen im Keller gelassen und nur stets wenige herauf geholt wurden, deren Wägung schnell ging, auch ein Versuch zeigte, dafs das Eintrocknen höchst unbedeutend war, so kann aus dieser Ursache kein Fehler hervorgehen. Ueberdiefs wird das Gewicht einer Pflanze, im trocknen Zustande (P^2), dadurch nicht verändert.

2) Ganz mifsrathene, ungewöhnlich kleine oder abgebrochene Pflanzen wurden weggeworfen, und in sämmtlichen 16 Arsenikbeeten fanden sich im Ganzen, nach dieser Sichtung, 32 Wicken mehr (693) als in den Wasserbeeten (nur 662). Kam dieses von einer zu grofsen Sichtung der letzteren her, so würden allerdings die Resultate gegen die Arsenikwicken ausfallen müssen. Da ich aber die auf dem Papier gemachten Zeichen nicht bemerken konnte, und daher nicht wufste, ob ich in Arseniklösung eingeweichte Wicken vor mir hatte, oder nicht, so konnte keine Partheilichkeit statt finden. Ueberdiefs zeigt eine Vergleichung der Beete, dafs in denen, wo sich viele Wicken fanden, das Wachsthum nicht litt.

3) Mehr zu beachten ist der Einflufs der Luftströmungen und der Wärmeleitung der Mauern des Kellers. Die Beete grenzten an einen Theil der Ost- und Westseite der Kellerwände, und die der 1. bis 8. Verdünnung an die Südwand. Nach dieser von Ost nach West gehenden Beetreihe folgte die der 9. bis 15., und zuletzt die der 16. bis 24. Verdünnung. Letztere hatten keine Mauer nach Norden, sondern unmittelbar den Luftraum des Kel-

lers zur Grenze. Die an der Thür erkältete Luft mufste unmittelbar auf sie wirken. In den mit in Wasser eingeweichten Wicken bestellten Beeten dieser Reihe waren die Pflanzen am kleinsten (in P¹, P² und Proc.), in der mittleren Beetenreihe am gröfsten, und die Beetenreihe (1. bis 8. Verdünnung) an der Südwand hatte kleinere Wicken, als die vorhergehende. Eben so findet man durch eine Addition der Gröfsen der einzelnen Pflanzen in den Wasserbeeten, wenn man sämmtliche Reihen von Nord nach Süd in 4 Theile eintheilt, dafs das Gewicht der Pflanzen frisch von Ost nach West zunimmt, dagegen 100 Theile der frischen Pflanze, an der Ostseite gezogen, mehr feste Theile gaben, als die von Pflanzen in der Mitte und an der Westwand, welches wohl auch von der durch die Thür bewirkten Erkältung der östlichen Mauer und des mittleren Luftraums im Keller herrühren mag.

Indessen haben diese Differenzen auf die Resultate wenig Einflufs, weil die mit in Arsenik und in Wasser geweichten Wicken bestellten Beete mit einander abwechselten, keines über 5 Zoll breit und nicht über 8 Zoll lang war, und daher der Wärmeeinflufs sich leichter mittheilte. Vergleicht man daher nur die mittleren Beete mit einander, und läfst die an der West- und Ostwand aufser Acht, so ergiebt sich demnach der nachtheilige Einflufs des Arseniks.

Zweiter Versuch. Zur weiteren Bestätigung des vorhergehenden Versuchs machte ich vom 2. April bis 20. Mai 1830 einen zweiten, änderte die Lage der Beete jedoch ab, so dafs die ersten Verdünnungen dahin kamen, wo bei den früheren die letzten waren. Eben so fing ich in jeder Beetenreihe, statt an der Ostseite, nun an der Westseite zu säen an, so dafs die in schwächere Lösung eingeweichten Wicken nach der Ostseite hin gesäet wurden. Hatte die Lage einen grofsen Einflufs, so mufste

dieser daher bei diesem Versuch ganz anders sich zeigen, als bei dem erstern. Statt die Pflanzen abzuschneiden, wurden sie mit der Wurzel ausgerissen, vom Sand befreit, und gleich gewogen, ohne sie zu zählen, um dieſs schneller zu beendigen. Erst nachdem sie trocken waren, wurden sie gezählt und nochmals gewogen. Auch wurden keine Pflanzen wegen zu groſser Kleinheit ausgeschlossen, und so alle Einwürfe, die man bei den früheren Versuchen machen konnte, beseitigt.

Die Ergebnisse waren die nämlichen. In der ersten Beetenreihe, mit den in der Verdünnung 1. bis 9. eingeweichten 100 Wicken, und 9 damit abwechselnden Beeten Wicken, in reinem Wasser eingeweicht, hatten in den letzteren in 6 Beeten jede Wicke frisch ein gröſseres, und getrocknet in 3 Beeten ein gröſseres Gewicht (P^1 P^2) als in den Arsenikbeeten, und (worauf es hier am meisten ankommt, weil das Zählen so vieler getrockneten Wicken sich nicht so gut thun lieſs, als bei dem ersten Versuch) gaben 100 Theile Wicken von 7 Wasserbeeten weniger trockene Theile, als bei den anstoſsenden Arsenikbeeten.

Selbst in der dritten Beetenreihe, mit den Verdünnungen 18. bis 26., wog bei 9 Wasserbeeten jede Wicke in 8 Beeten frisch mehr und in 6 Beeten getrocknet mehr, als in den angrenzenden Arsenikbeeten, auch gaben 100 Theile in 8 Beeten weniger feste Theile, als in den angrenzenden Arsenikbeeten.

Addirt man die Procent-Gewichte bei der gleichen Anzahl Wasser- und Arsenikbeete jeder Reihe, so kommt für die

1. bis	9. Verdünn.	128,9	die Wasserbeete gab.	115,3	
10. -	17. -	112,7	- - -	110,9 *)	
18. -	26. -	113,5	- - -	105,29	

*) Diese 8 Beete sind hier um ⅛ Theil in der Summe vergröſsert, damit die Gleichheit der Summe mit den zwei andern Reihen, wo 9 Beete waren, hergestellt und die Uebersicht erleichtert werde.

Die erste Verdünnung (stets in 120 Gr. Wasser bestehend) enthielt bei diesem Versuch $\frac{9}{1000}$ Gran Arsenik, die 17. $\frac{14}{100,000,000}$, und die 26. $\frac{27}{100,000.000.000}$ Gran; $\frac{9}{100,000}$ bis $\frac{27}{10\,000,000.000,000}$ Gran Arsenik äufsern also noch Einflufs auf eine Wicke.

XIV. *Neue Versuche über die bitteren Mandeln und deren flüchtiges Oel; von den HH. Robiquet und Boutron-Charlard.*

(Mit einigen Abkürzungen aus den *Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 352.)

Aus allen Untersuchungen, die bisher über das flüchtige Oel der bitteren Mandeln angestellt worden sind, geht hervor, dafs dieses merkwürdige Product sich hauptsächlich dadurch von anderen flüchtigen Oelen unterscheidet, dafs es Sauerstoffgas schnell absorbirt, und in Folge dieser Oxydation sich in farblose Krystallnadeln verwandelt, welche sauer sind und es bleiben, man mag sie nun trocken erhitzen, wodurch sie weiter keine Veränderung erleiden, als dafs sie in weifsen seidenartigen Büscheln sublimiren, oder man mag sie mit siedendem Wasser behandeln, von dem sie vollständig gelöst und beim Erkalten wieder abgesetzt werden.

Man weifs aufserdem, dafs dieses flüchtige Oel nicht blofs den Geruch der Blausäure besitzt, sondern auch, dafs es im frischen Zustande eine ansehnliche Menge von derselben enthält, und wahrscheinlich diesem Gehalte seine giftigen Eigenschaften verdankt, obgleich es auch nach Blausäure riechen kann, ohne merkliche Spuren von derselben zu enthalten. Endlich ist es auch bekannt, dafs dieses flüchtige Oel bei zweckmäfsiger Behandlung mit kaustischen Alkalien ein besonderes krystallinisches Product

liefert, welches weder sauer noch alkalisch ist, sich in Alkohol und Wasser löst, und mehr in der Wärme als in der Kälte.

Eine der Hauptfragen, welche noch zu lösen blieb, ist begreiflicherweise die: Welche Säure durch die Oxydation des Oels gebildet werde. Wir beschäftigten uns demnach zunächst mit dieser Bestimmung, hatten aber kaum die Identität dieser Säure mit der Benzoësäure ermittelt, als wir erfuhren, daſs dasselbe Resultat schon im Jahre 1823 von Hrn. Stange, Apotheker in Basel, in Buchner's Repertorium bekannt gemacht worden war *).

Hierauf blieb uns noch zu untersuchen, ob nicht die Benzoësäure fertig gebildet im Bittermandelöl vorhanden sey, und sie nur durch die Oxydation der mit ihr verbundenen Stoffe frei gemacht werde. Wir wurden indeſs von diesem Gegenstande abgelenkt durch eine andere, nicht minder interessante Frage, die uns schien vorangehen zu müssen, nämlich durch die: Ob selbst das flüchtige Oel in den bitteren Mandeln fertig gebildet vorhanden sey. Die Beschäftigung mit dieser Aufgabe schien uns um so wichtiger, als zu vermuthen stand, daſs die Lösung derselben einiges Licht auf die Natur dieses vorgeblichen Oels werfen würde. Bereits hatte der Eine von uns beobachtet, daſs das flüchtige Oel, welches man durch Destillation aus den bitteren Mandeln erhält, nicht ganz fertig darin gebildet vorhanden seyn könne, weil das fette Oel, welches man durch's Auspressen dieses Samens bekommt, keinen Geruch und Geschmack besitzt. Alles läſst glauben, daſs, wären diese beiden Oele neben einander da, man sie gemeinschaftlich beim Auspressen erhalten würde, weil, wenn sie einmal getrennt sind, sie beim Vermischen sich leicht mit einander vereinigen.

*) Ein Jahr früher ist schon dieselbe Thatsache von den HH Grischow und Bahlmann beobachtet worden (Berlin. Jahrbuch d. Pharmac. Jahrg. XXIII. S. 158.) *P.*

Dergleichen Beispiele kennt man mehrere; so weiſs man z. B., daſs die Samen der Umbelliferen durch bloſses Auspressen ein Gemisch von fettem und ätherischem Oele geben. Ganz anders verhält es sich aber mit den bitteren Mandeln, wenn sie von Feuchtigkeit befreit sind. Das fette Oel, welches man auf mechanischem Wege daraus absondert, ist eben so ganz geschmack- und geruchlos, wie das der süſsen Mandeln. Dieſs ist eine Thatsache, welche Hr. Planche wohl erwiesen hat, und welche auch durch die tägliche Praxis der Parfümeure bestätigt wird, die das fette Oel der bitteren Mandeln für das der süſsen Mandeln verkaufen.

Indeſs nimmt wirklich das fette Oel unter gewissen Umständen den Geruch und den Geschmack der bitteren Mandeln an, und zwar braucht man, damit dieſs geschehe, nach Hrn. Planche, die bitteren Mandeln nur zwischen heiſsen Platten auszupressen; allein die HH. Henry und Guibourt haben seitdem gezeigt, daſs diese Veränderung nur unter dem Zutritt von Feuchtigkeit stattfindet.

Dieſs waren die Angaben, welche uns als Ausgangspunkt dienten. Unsere erste Sorge ging dahin, uns von ihrer Richtigkeit zu überzeugen. Wirklich haben wir gesehen, daſs, wenn die bitteren Mandeln schon etwas alt und folglich recht trocken sind, das fette Oel, welches man daraus durch bloſses Auspressen bekommt, gleich wie der Rückstand, man mag ihn nun in Kuchen lassen oder pülvern, keinen Geruch besitzt, und daſs man durch kein Mittel ein Aroma aus dem Oele entwickeln kann, während man nur den Rückstand zu befeuchten braucht, um sogleich den Geruch nach Blausäure aufs Deutlichste hervorzurufen. Das ätherische Oel oder seine Elemente bleiben demnach unzweifelhaft in der Mandelkleie, und flieſsen beim Pressen nicht mit dem fetten Oel aus.

Indem wir nach diesen Thatsachen zunächst voraussetzten, daſs das vorgebliche ätherische Oel aus der Verbindung eines besonderen Stoffs mit einem gewissen Verhält-

hältnifs Wasser entspringe, haben wir auf verschiedenen Wegen gesucht, diesen Stoff ohne Dazwischenkunft von Feuchtigkeit auszuziehen, und dazu nach einander Aether und höchst rectificirten Alkohol angewandt. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate sind sonderbar genug, um Beachtung zu verdienen.

Wirkung des Aethers auf die Mandeln.

Der Aether, zu dem wir zuerst unsere Zuflucht nahmen, hatte keine andere Einwirkung, als dafs er die letzten, durch das Auspressen noch nicht abgesonderten Theile des fetten Oels entfernte *). Nachdem diese Operation beendigt war, trockneten wir die Kleie an der Luft und dampften den Auszug in verschlossenen Gefäfsen in einem Marienbade ab. Sowohl die mit Aether ausgezogene Kleie, als auch das dadurch erhaltene Oel war geruchlos; allein bei Anrührung mit Wasser hauchte die Kleie so gut Geruch aus wie zuvor. Es ist demnach erwiesen, dafs der Aether nicht auf die Stoffe wirkt, die etwa den Geruch entwickeln. Bis hieher ist Nichts auffallend; was aber wirklich überrascht, ist: dafs, wenn man die mit Aether ausgezogene und darauf getrocknete Kleie zum zweiten Male mit Aether behandelt, der Auszug bei Abdampfung in einem Marienbade ein Product giebt, welches flüchtiges Bittermandelöl enthält. Es bleibt also kein Zweifel, dafs nicht das Wasser zur Bildung dieses Oels unumgänglich sey.

Wirkung des Alkohols.

Wenn man den ersten Rückstand von der Waschung mit Aether, statt ihn auf angegebene Weise zu behandeln, zu wiederholten Malen mit starkem Alkohol auskocht, so erhält man nach der vierten Auskochung Alles,

*) Die Ausziehung geschah in einem trichterartigen Apparat, worin die Mandelkleie so lange mit Aether übergossen wurde, bis er unten ohne Beimengung von fettem Oel abflofs. *P.*

was dieses Lösemittel aus den Mandeln zu ziehen vermag, und man bemerkt, dafs der erste Auszug nach dem Erkalten kleine opake, sehr kurze Krystallnadeln absetzt, die sich in strahlenförmigen Büscheln zusammenlegen. Diese Krystalle, welche sich gewöhnlich an die Wände des Gefäfses absetzen, sondert man ab, und bringt sie auf ein kleines Filtrum. Andererseits giefst man die alkoholischen Auszüge in eine Retorte und zieht den Alkohol vorsichtig so weit ab, bis der Rückstand die Consistenz eines Syrups erlangt hat. Man läfst ihn nun erkalten und bringt ihn darauf in ein hohes Glas, worin man ihn mit dem 5 bis 6fachen seines Gewichts an rectificirtem Aether übergiefst, und, nach Verstöpselung des Glases, einige Zeit stark schüttelt. Nun läfst man das Glas bis zum andern Morgen ruhig stehen, wo man dann drei wohl geschiedene Schichten wahrnimmt. Die oberste und leichtflüssigste ist ein wenig gelb; dann folgt eine von matt weifser Farbe und halb fester Consistenz, und die dritte endlich besitzt eine Bernsteinfarbe und schleimige Consistenz. Die erste und dritte Schicht sondert man leicht durch einen Heber ab, und die mittlere, welche von einer teigigen Consistenz ist, läfst man auf feiner Leinwand auströpfeln.

Nachdem die drei Schichten mechanisch geschieden sind, schreitet man zur Reinigung der in ihnen enthaltenen Producte. Die erste, welche fast nichts wie Aether ist, wird in einem Marienbade abdestillirt, wobei man als Rückstand eine Art eines gelblichen, flüssigen Harzes bekommt, dessen scharfer Geschmack an den des sogenannten grünen Pflanzenharzes erinnert. Die weifse und gewissermafsen kreideartige Substanz aus der zweiten Schicht wird in siedendem Alkohol gelöst. Diese Lösung läfst, nach dem Filtriren und Erkalten, eine Menge kleiner weifser Krystallnadeln fallen, welche von gleicher Natur sind mit den warzenförmigen Krystallen, die sich aus dem ersten Auszuge der Mandelkleie ausscheiden. Die

schleimige Flüssigkeit, welche die dritte Schicht bildet, nimmt, nachdem sie durch gelinde Erwärmung von dem noch darin enthaltenen Aether befreit worden ist, die Consistenz des Honigs an, bleibt durchsichtig und schmeckt süfs, aber zugleich ein wenig bitter. Wir haben aus ihr keinen anderen Stoff absondern können.

Die Behandlung mit Alkohol liefert demnach drei wohl unterschiedene Stoffe, nämlich: eine harzige Substanz, eine eigenthümliche krystallinische Materie und endlich eine Art flüssigen Zuckers. Am merkwürdigsten ist aber, dafs keins dieser drei Producte den Geruch der bitteren Mandeln besitzt, und dafs dennoch die Mandelkleie, die hinter einander mit Aether und Alkohol oder auch blofs mit Alkohol behandelt worden ist, nicht mehr mit Wasser den Geruch der Blausäure annimmt.

Vergebens haben wir alle uns zweckdienlich scheinenden Mittel angewandt, um diesen Geruch zu entwikkeln, sowohl aus den Bestandtheilen einzeln genommen, als auch mit einander oder mit der Mandelkleie, aus denen sie dargestellt waren, vermischt. Ohne Zweifel giebt es einen sehr flüchtigen Stoff, welcher als gemeinschaftliches Bindemittel dient, und durch die Behandlung mit Alkohol zerstört wird. Was diefs zu beweisen scheint, ist die bekanntlich sehr deutliche Gegenwart der Blausäure in dem Destillate aus bitteren Mandeln, während sie hier durch kein Mittel, selbst nicht durch kaustische Alkalien, welche sie in dem ätherischen Oele so schnell nachweisen, entdeckt werden kann. Wir müssen indefs bemerken, dafs die weifse krystallinische Substanz, bei Erwärmung mit Aetzkalilauge, eine sehr beträchtliche Menge Ammoniak entweichen läfst. Da diese Substanz also Stickstoff enthält, so wäre es möglich, dafs derselbe vermöge einer uns unbekannten Entmischung oder Verbindung ein Bestandtheil des ätherischen Oeles würde. Wir sind um so mehr geneigt dieses zu glauben, als ~~diefs Oel,~~ selbst im Zustande seiner gröfsten Reinheit, den Geschmack der

bitteren Mandeln besitzt, und die süfsen Mandeln keinen ähnlichen Stoff liefern. Diese Beobachtungen haben uns bestimmt, das ätherische Oel besonders zu untersuchen, und wir werden weiterhin die Resultate unserer Versuche angeben; bevor wir uns aber mit diesem Gegenstande beschäftigen, wollen wir noch das anführen, was auf die Mandeln selbst Bezug hat.

Wir erinnern zunächst, dafs der Bittermandelkuchen, welcher mit Alkohol behandelt worden ist, bei der Destillation mit Wasser kein besonderes ätherisches Oel liefert, und dafs nicht nur das Product, welches man erhält, nicht den geringsten Bittermandelgeruch besitzt, sondern auch mit Reagenzien nicht die geringste Spur von Blausäure entdecken läfst. Es ist daher gewifs, dafs der Alkohol entweder ganz oder zum Theil die Bestandtheile des ätherischen Oels fortnimmt oder zerstört. Um uns indefs zu überzeugen, ob der alkoholische Rückstand einen Stoff enthalte, welcher zu jener schnellen Erzeugung der Blausäure, die sich unter gewöhnlichen Umständen sogleich nach Befeuchtung des Kuchens einstellt, beitragen könnte, haben wir eine Portion dieses Rückstandes mit kaltem destillirtem Wasser behandelt; nach mehrstündiger Maceration erhielten wir eine Flüssigkeit, welche, nach dem Filtriren, klar und gelblich war, fade schmeckte, beim Schütteln stark schäumte und bei Erwärmung coagulirte.

Alle diese Eigenschaften finden sich auch bei den süfsen Mandeln, und Hr. Boullay hat dieselben schon vor langer Zeit angegeben, in einem Aufsatze, im siebenten Bande des *Journal de Pharmacie*. Wir bemerken beiläufig nur, dafs jenes Coaguliren, welches man von Pflanzeneiweifs abgeleitet hat, einige Charaktere besitzt, welche auf einen andern Körper hinzudeuten scheinen, wie man diefs besonders bemerkt, wenn man Mandelkleie genommen hat, die durch Aether ihres fetten Oels gänzlich beraubt und darauf mit Alkohol behandelt

worden ist. Erwärmt man in diesem Falle die wäſsrige Flüssigkeit, so trübt sie sich und nimmt Consistenz an; allein sie coagulirt nicht, selbst wenn man die Erwärmung bis zum anhaltendem Sieden steigert. Läſst man sie erkalten, so nimmt die Consistenz zu, und man erhält eine ganz homogene, wie Kleister steife Masse. Erhitzt man sie abermals, so wird die Masse etwas flüssig, und beim Erkalten nimmt sie wieder die frühere Consistenz an; diese Erscheinungen kann man durch Temperaturwechsel mehrmals hervorrufen. Wir haben uns sagen lassen, daſs das gewöhnliche Eiweiſs Nichts dem ähnliches zeige. Uebrigens verweilen wir hiebei nicht länger, um uns nicht so sehr von unserm Hauptgegenstand zu entfernen. Wir haben nur noch von der wäſsrigen Flüssigkeit zu sagen, daſs wenn bei Erwärmung die Coagulation nicht augenblicklich geschieht, einige Tage der Ruhe hinreichen, aus ihr eine Menge einer Flüssigkeit abzusondern, welche bei Abdampfung nur eine Art gewöhnlichen Gummi's liefert. Wir haben demnach in jenem Rückstand Nichts gefunden, was eine besondere Aufmerksamkeit verdiente.

Untersuchung des ätherischen Bittermandelöls.

Mit den gewöhnlichen Apparaten hat die Darstellung dieses Oels viele Schwierigkeiten, weil die mit Wasser angerührte Mandelkleie eine solche zähe, dicke Masse bildet, daſs es fast unmöglich ist, das Sieden eine Zeit lang zu unterhalten, ohne daſs nicht die Masse aufsteigt oder sich an die Wände festsetzt und in Folge davon zersetzt wird. Unter den verschiedenen Mitteln, zu denen wir unsere Zuflucht nahmen, gewährte uns die Anwendung des Dampfs den meisten Vortheil. Wenn man das Destillat portionenweise abnimmt, so sieht man, daſs man anfangs mehr Oel enthält und das darüberstehende Wasser klar ist, wogegen bei mehr vorgerückter Destillation das Oel in geringer Menge erscheint, und dennoch das Wasser sehr milchig ist; zuletzt erhält man kein Oel

mehr und die Flüssigkeit wird wieder klar. Alle drei Producte sind ohne Wirkung auf blaues und rothes Lackmuspapier.

Hr. Vogel hat also Unrecht, wenn er sagt, daſs das destillirte Wasser der bitteren Mandeln sauer sey; es ist es nur in Folge einer Veränderung. Der Geruch der ersten Producte ist so lebhaft und durchdringend, daſs er mehr an den heftigen des Cyans als an den milderen der Blausäure erinnert. Noch merkwürdiger aber ist, daſs nicht nur die Cyanverbindung, welche man mittelst Eisensalze aus jenen drei Destillaten erhält, in dem Maaſse abnimmt, als die Destillation vorschreitet, sondern auch, daſs diese Verbindung mehr Cyan als die Blausäure enthalten muſs, weil die Niederschläge, welche man selbst mit Eisenoxydsalzen erhält, anfangs röthlichgelb sind, und erst in Folge der Berührung mit der Luft grün und dann blau werden. Wohlverstanden sprechen wir nicht von der Farbe der Niederschläge im Moment, wo sie durch ein Alkali erzeugt werden, sondern dann, wenn sie mit einem Ueberschuſs von Chlorwasserstoffsäure übergossen worden sind. Es ist auch noch zu bemerken, daſs, wenn man das milchige und das klare Wasser zu gleichen Theilen mit einander vermischt, das Ganze durchsichtig wird. Es ist also in dem ersten Destillate ein Körper vorhanden, welcher zur Löslichkeit des ätherischen Oels beiträgt, und da dieſs erste Destillat mehr von der besagten Cyanverbindung enthält, so ist sie es wahrscheinlich, welche diese Erscheinung bewirkt. Gewiſs ist, daſs das klare Wasser weit mehr Oel enthält als das darauf folgende milchige, so viel, daſs man, bei dessen Rectification, fast die doppelte Menge des Oels bekommt *).

*) Die Verfasser rectificiren daher das ölhaltige Wasser in einem Kolben mit Helm; wegen der groſsen Flüchtigkeit des Oels findet sich der ganze Gehalt desselben schon in den ersten Unzen des Destillats.

Hr. Vogel empfiehlt die Anwendung von Barytwasser als Mittel, die Gewinnung des flüchtigen Bittermandelöls zu erleichtern. Vermuthlich ist er hiebei von der Vorstellung geleitet, als sey das destillirte Wasser der bitteren Mandeln sauer; allein es ist wichtig zu bemerken, dafs man bei Anwendung von Alkalien die vorhin erwähnte Cyanverbindung entfernt, und dafs alsdann das ätherische Oel nicht mehr alle seine ursprünglichen Eigenschaften besitzt, besonders hinsichtlich seiner Wirkung auf die thierische Oeconomie. Auch vermindert die Entfernung jener Cyanverbindung die Ausbeute an Oel. Es ist daher vortheilhafter, das von uns angegebene Verfahren zu befolgen. Indefs kann es unter gewissen Umständen nützlich seyn, das Oel über Alkalien zu rectificiren, besonders wenn man es wegen seines Aroma's benutzen will, weil dann seine Anwendung weniger gefährlich wird. Diese Bemerkung ist um so zeitgemäfser, als gegenwärtig eine grofse Menge des Oels zu diesem Zweck verbraucht wird.

Nachdem wir ein Verfahren aufgefunden hatten, das Oel vollkommen rein zu erhalten, setzten wir die Untersuchung desselben unter einem anderen Gesichtspunkte fort. Wir überzeugten uns zunächst, dafs es im frischen Zustande vollkommen neutral ist. Besonders waren wir bemüht zu sehen, ob Benzoësäure fertig gebildet oder einer ihrer Bestandtheile in demselben enthalten sey. Wir glauben so glücklich gewesen zu seyn, einiges Licht auf diese interessante Frage geworfen zu haben, wie man aus den folgenden Versuchen ersehen wird.

Am geeignetsten zur Erreichung unseres Zwecks schien uns die Bestimmung: Ob der starre Rückstand, der durch die Oxydation des Oels entsteht, mehr oder weniger als dieses wiege. Denn da, nach der Oxydation des Oels, nur Benzoësäure zurückbleibt, so können nur zwei Fälle eintreten: Entweder wird das Oel dabei gänzlich in Benzoësäure verwandelt, oder jene Oxydation setzt die Ben-

zoësäure nur in Freiheit, indem sie den Körper, welcher diese Säure sättigte, in eine davongehende flüchtige Substanz, umändert.

Dieser Versuch, welcher so einfach erscheint, bietet indefs wegen der Flüchtigkeit des Oels und der entstehenden Säure grofse Schwierigkeiten dar. Denn allemal, wenn man das Bittermandelöl in verschlossenen Gefäfsen mit Luft oder Sauerstoffgas in Berührung setzt, sieht man die Wände sich inwendig mit kleinen Krystallen von Benzoësäure bekleiden, die theils einzeln mit ihren Enden aufsitzen, theils eine Rinde bilden, die man nicht ohne beträchtlichen Verlust ablösen kann. Es ist demnach unmöglich, den Resultaten, welche man auf diese Weise erhält, Glauben beizumessen. Wir haben indefs diesem grofsen Uebelstande meistens dadurch abgeholfen, dafs wir das Oel in ein Fläschchen mit plattem Boden und sehr langem engen Halse brachten, und es mit diesem, nachdem es genau gewogen worden war, unter eine mit Quecksilber gesperrten und mit Sauerstoffgas gefüllten Glocke brachten. Bei diesem Verfahren erhielten wir nur eine geringe Gewichtsvermehrung; allein wir haben auch diesen Versuch nur ein einziges Mal angestellt, und wagen nicht für seine Genauigkeit einzustehen.

Wenig befriedigt durch dieses Resultat, nahmen wir unsere Zuflucht zu trocknem Chlor in dem Gedanken, dafs, wenn die Säure fertig gebildet vorhanden sey, sie wahrscheinlich durch einen Kohlenwasserstoff gesättigt werde, und dafs wir dann Chlorkohlenwasserstoff erhalten und die Benzoësäure abgeschieden bekommen würden. Wir setzten demnach einen Apparat zusammen, um einen Strom von trockenem Chlor über die Oberfläche einer gewissen Menge Oels hinwegzuleiten, das mehrere Tage in einem trocknen Vacuo gestanden hatte. Wir glaubten anfangs, dafs die Vorgänge unseren Voraussetzungen entsprächen, weil wir bald auf dem Boden des Oels eine Menge prismatischer Krystalle entstehen sahen, wel-

che sich während der ganzen Dauer der mehr als nöthig verlängerten Operation erhielten. Wir hielten diese Krystalle für Benzoësäure, sahen aber, nachdem der Versuch beendigt und der Apparat aus einander genommen war, bald unsern Irrthum ein. Die Flüssigkeit, welche oben schwamm und citronfarbig war, stiefs an der Luft sehr stechende, die Augen stark angreifende Dämpfe aus, deren Geruch an den der Verbindungen von Chlor und Cyanwasserstoffsäure erinnerte. Diese Flüssigkeit verband sich leicht mit Wasser, und, als man diefs Gemisch der Destillation unterwarf, entwickelte sich viele Salzsäure und beim Erkalten schlugen sich schöne Krystalllamellen nieder, in langen Federbüscheln geordnet, welche alle von der Oberfläche der Flüssigkeit ausgingen und sich gegen den Boden hin entfalteten. Diese Krystalle, auf ein Filtrum gebracht, darauf in Wasser gelöst und gehörig gereinigt, schienen uns alle Kennzeichen der durch Oxydation des Oels entstehenden Säure zu besitzen.

Eine Untersuchung der Krystalle, die sich während der Hinüberleitung des Chlors gebildet hatten, überzeugte uns andererseits, dafs sie keine Aehnlichkeit mit der Benzoësäure besafsen. Denn als diese Krystalle zwischen mehreren Lagen Josephpapiers ausgedrückt worden waren, verbreiteten sie einen eigenthümlichen und angenehmen Geruch. In Wasser, selbst in siedendem, waren sie nicht merkbar löslich; dagegen lösten sie sich in heifsem Alkohol fast in allen Verhältnissen, und beim Erkalten setzten sich daraus wieder prismatische, ziemlich voluminöse, matt weifse Krystalle ab, die fast keinen Geruch und Geschmack besafsen, in gelinder Wärme wie Oel flüssig wurden, sich dabei nicht verflüchtigten, auf glühende Kohlen geschüttet aber einen starken Hagedorngeruch ausstiefsen. Diese Krystalle waren vollkommen neutral und hatten einige Aehnlichkeit mit denen, welche sich bei Einwirkung von Aetzkali auf das ätherische Bittermandelöl bilden. Wir bekennen indefs, dafs wir unsere Untersu-

chungen in dieser Beziehung nicht sehr weit getrieben haben.

Dieser Versuch scheint uns wohl geeignet, zu beweisen, dafs die Benzoësäure nicht im Bittermandelöl präexistirt, und sie also ein Product der Oxydation desselben ist. Unseres Erachtens würde man demnach in dem Bittermandelöl gewissermafsen das Radical der Benzoësäure haben. Diese Ansicht stimmt ganz überein mit der Meinung, die einer von uns vor längerer Zeit über die Aether der zweiten Gattung ausgesprochen hat, nämlich, dafs in diesen Verbindungen die Säuren nicht fertig gebildet vorhanden seyen. Da es indefs nicht unsere Absicht war, diese oder jene Meinung zu vertheidigen oder zu bestreiten, sondern nur die Wahrheit aufzufinden, so stellten wir neue Versuche an, um genauere Kenntnisse in dieser Beziehung zu erlangen. In der Hoffnung, dafs die kaustischen Alkalien einige entscheidende Resultate geben könnten, stellten wir demnach den folgenden Versuch an, auf den wir alle nur mögliche Sorgfalt verwandten.

In ein Fläschchen, das etwa 60 Grm. Wasser fafste, schütteten wir 15 Grm. kaustisches Kali, füllten es darauf zu zwei Drittel mit Wasser, brachten, nachdem die Auflösung zu Stande gekommen und erkaltet war, 5 Grm. reinen Oels mittelst einer sehr kleinen Pipette hinein, und füllten endlich die Flasche ganz mit reinem Wasser. Da das Oel leichter als die Kalilauge, und schwerer als das Wasser war, so bildete es eine Schicht zwischen diesen beiden Flüssigkeiten, und das Wasser reichte in den Hals der Flasche, weil wir so viel von ihm hineingeschüttet hatten, dafs die Luft gänzlich ausgetrieben worden war. Nun wurde der Stöpsel eingesetzt, welcher die nöthige Menge Wasser vertrieb, und, nachdem derselbe wohl befestigt war, das Ganze einige Minuten stark geschüttelt. Das Wasser und die Kalilauge vereinigten sich; allein nach der geringsten Ruhe begab sich das Oel wieder auf die Oberfläche. Um das Eindringen der Luft zu verhü-

ten, hielt man die Flasche, wenn man sie nicht schüttelte, umgekehrt und mit ihrem Hals in Wasser gesteckt. Nach zwei- bis dreitägiger Einwirkung bemerkte man kleine Krystallflitterchen, die in der unteren Flüssigkeit herumschwammen; beim Schütteln vereinigten sich diese Flitterchen wieder mit dem obenaufschwimmenden Oel; allein nach einigen Stunden bildeten sich neue, und nach Verlauf von 14 Tagen hatten sich diese Flitterchen so vermehrt, dafs das Oel seine ganze Liquidität verlor. Diesen Versuch setzte man einen ganzen Monat lang fort, und an jedem Tage schüttelte man die Flasche oftmals, womit man nicht eher einhielt, als bis das gesammte Oel erstarrt war; erst mehrere Tage hernach wurde die Flasche geöffnet.

Nun wurde das Ganze auf ein Filtrum gebracht, und die durchgeflossene Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Zu unserem grofsen Erstaunen entstand dabei nicht der geringste Niederschlag, und unsere Verwunderung stieg noch mehr, als wir sahen, dafs die Krystallflitterchen, welche auf dem Filtrum geblieben waren, in dem zum Waschen aufgegossenen Wasser zergingen und mit demselben eine milchige Flüssigkeit bildeten. Der Destillation unterworfen, gab die milchige Flüssigkeit einige Tropfen eines fast geruchlosen ätherischen Oels.

Dieser letzte Versuch scheint uns den vorhergehenden zu bestätigen, denn wenn die Benzoësäure im Oel präexistirte, so sollte man doch denken, müfste sie sich im Kali gefunden haben, wie es der Fall ist, wenn man das Oel unter dem Zutritt der Luft mit demselben Agens behandelt, zwar nicht in so concentrirter Lösung, aber unterstützt durch Wärme. Man braucht das Bittermandelöl nur einige Augenblicke mit einer Kalilauge zu kochen, um sogleich beim Sättigen einen reichlichen Niederschlag von Benzoësäure zu erhalten.

Nachdem wir über diesen Punkt eine so grofse Ueberzeugung, als es diese Art von Untersuchungen zuläfst,

erhalten hatten, wollten wir auch sehen, ob nicht andere Oxydationsmittel, als die angewandten, eine gleiche Wirkung hervorbringen würden. Zu dem Ende behandelten wir einige Grammen Oel in der Wärme mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration. Die Einwirkung war sehr lebhaft, und es fand eine starke Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe statt. Wir erhielten dabei eine der vorigen ähnliche Säure, welche, nach Reinigung, mehr als das halbe Gewicht des angewandten Oels betrug.

Alle diese Thatsachen stimmen wohl überein, und scheinen uns jeden Zweifel an der Nicht-Präexistenz der Benzoësäure zu heben.

Bis so weit waren unsere Versuche gediehen, als wir Hrn. Liebig's *) Arbeit über den Harn der Grasfresser kennen lernten. Wir bemühten uns zu ermitteln, ob unsere Säure, da sie ebenfalls aus einer stickstoffhaltigen Substanz entstand, auch wohl Stickstoff enthielte. Wir fanden indess keine Spur von demselben, und überdiess müssen wir, ungeachtet aller Achtung vor den Meinungen des Hrn. Liebig, bekennen, dass uns nichts die Existenz seiner Hippursäure, als Körper *sui generis*, zu beweisen scheint. Wir haben im Laufe unserer Praxis so viele solcher von organischen Verbindungen dargebotenen Anomalien kennen gelernt, dass wir durchaus nicht zu glauben geneigt sind, die aus dem Harne der Grasfresser erhaltene Benzoësäure habe sich durch Wirkung der Wärme gebildet. Wir bleiben vielmehr von der Präexistenz dieser Säure im Harne überzeugt, und glauben, dass die interessante Entdeckung von Fourcroy und Vauquelin ihren ganzen Werth behalte.

Hr. Liebig, nachdem er gefunden, dass, beim Erhitzen eines Gemenges von Schwefelsäure und Hippursäure Benzoësäure entstehe, schliesst auf die Nicht-Präexistenz der Benzoësäure in der Hippursäure. Wir bekennen, dass dieser Beweis uns nicht strenge erschienen ist; denn, was

*) Man sehe diese Ann. Bd. 93. S. 389. P.

würde wohl geschehen, wenn der Benzoësäure eine leichter als sie zerstörbare organische Substanz beigemischt wäre, und man dieses Gemenge mit Schwefelsäure behandelte? Genau dasselbe, was mit der Hippursäure geschieht. Ueberdiefs ist zu vermuthen, dafs Hr. Liebig selbst keine grofse Ueberzeugung in dieser Beziehung erlangt hat, weil er in dem folgenden Satze einräumt, dafs man die Hippursäure als eine Verbindung von Benzoësäure mit einer unbekannten unorganischen Substanz betrachten könne, und darin sind wir ganz seiner Meinung. Wunderbar wäre es indefs in der That, dafs die Hippursäure durch drei so verschiedene Agentien, wie die Wärme, die Schwefelsäure und die Salpetersäure, in Benzoësäure verwandelt würde, wenn diese nicht schon präexistirte. Die von Hrn. Liebig beigebrachten Belege scheinen uns demnach nicht hinlänglich, um unsere ersten Meister eines Irrthums zu beschuldigen, und ohne Zweifel wird er uns erlauben, deren Rechte so lange zu vertheidigen, bis neuere Versuche sich bestimmter über diese Frage aussprechen.

Amygdalin; seine Eigenschaften.

Nachdem wir uns durch alle uns zu Gebote stehenden Mittel überzeugt hatten, dafs die Benzoësäure nicht fertig gebildet im Bittermandelöl vorhanden sey, brauchten wir dieselbe nicht mehr in den Mandeln selbst aufzusuchen, sondern nur zu sehen, ob wir nicht den Stoff, der etwa zur Bildung dieser Säure beiträgt, in denselben entdecken könnten. Da unter allen Producten, die wir aus den Mandeln gezogen hatten, keins so sehr unsere Aufmerksamkeit gefesselt hatte, als die vorhin erwähnte weifse und krystallinische Substanz, so wurden wir natürlich veranlafst, sie näher zu untersuchen, und daraus entstanden einige Beobachtungen, welche uns Interesse zu verdienen scheinen.

Wir haben bereits gesagt, dafs diese merkwürdige

Substanz einen anfangs süfsen und hinterher bitteren Geschmack besitze, der vollkommen an den Geschmack der bitteren Mandeln erinnere. Dieser Geschmack findet sich auch in dem destillirten Wasser und dem ätherischen Oele der bitteren Mandeln. Es war demnach ziemlich wahrscheinlich, dafs unsere krystallinische Substanz ebenfalls destillirbar sey; allein dennoch ist sie vollkommen geruchlos und ganz ohne Flüchtigkeit, sowohl für sich, als gemischt mit verschiedenen Agentien, die im Stande zu seyn scheinen ihr diese Eigenschaft zu ertheilen, wenn sie derselben fähig wäre.

Erhitzt man sie in einem Röhrchen, so schwellt sie auf, und haucht anfangs den Geruch von gebranntem Zukker aus, worin man indefs, gegen das Ende, den des Hagedorns unterscheidet. Diese Substanz scheint uns an der Luft ganz unveränderlich zu seyn; sie widersteht der Einwirkung des Chlors, wenn beide trocken sind, wenigstens zeigt sich keine äufserliche Veränderung. Läfst man aber ein wenig Feuchtigkeit hinzutreten, so bemerkt man eine Art von Aufschwellung, und wenn man den Rückstand mit einer gröfseren Menge Wasser übergiefst, so bleibt er darin unlöslich; das Ganze vereinigt sich zu einer weifsen, trocknen, geruchlosen und wie Harz zerreiblichen Masse. Alkohol löst nichts von derselben.

Erwärmt man diese Substanz mit einer Lauge von kaustischem Kali, so entwickelt sich, wie bereits gesagt ein lebhafter Ammoniakgeruch, und die Flüssigkeit zeigt keine Spur von Blausäure. Es fällt beim Sättigen nichts nieder, und, wie uns schien, bildet sich bei dieser Reaction keine Säure. Indefs wollen wir nicht ganz dafür einstehen; dagegen ist es gewifs, dafs die Substanz Stickstoff enthält, denn, wie sehr man sie auch gereinigt habe, immer liefert sie unter den obigen Umständen Ammoniak.

Wirkung der Salpetersäure auf das Amygdalin.

Die Salpetersäure schien uns das einzige Agens zur Auffindung einer Beziehung zwischen dem Amygdalin und dem Bittermandelöl. Wirklich liefert jenes, wie dieses, in Folge dieser Behandlung eine Säure, die alle Kennzeichen der Benzoësäure besitzt; allein man bekommt sie in geringerer Menge und mit gröſserer Schwierigkeit, weil die Salpetersäure zuweilen eine so starke Wirkung ausübt, daſs sie die Benzoësäure, in dem Maaſse als sie sich bildet, zerstört. Gewiſs ist aber, daſs man, bei gehöriger Sorgfalt, beständig Benzoësäure erhält, die sich von der gewöhnlichen gar nicht unterscheidet.

Faſst man alle diese Angaben zusammen, so kann man nicht umhin, als sehr wahrscheinlich anzunehmen, daſs die besagte Substanz wirklich zur Bildung des ätherischen Oels beitrage; denn man muſs sich erinnern:

1) Daſs man, nach Fortnahme dieser Substanz, aus dem Rückstand keinen Geruch oder Geschmack mehr entwickeln kann.

2) Daſs die Benzoësäure weder in den Mandeln, noch in deren ätherischem Oele gebildet vorhanden ist.

3) Daſs das ätherische Oel sowohl wie unsere krystallinische Substanz, bei Behandlung mit Salpetersäure, Benzoësäure liefert.

Es bleibt nun noch zu wissen, auf welche Weise das Amygdalin zur Bildung des ätherischen Oels beitrage, wie es Geruch und Flüchtigkeit erhalte. Es giebt hier gewiſs einen verborgenen Körper, welcher als gemeinschaftliches Bindemittel dient, und sich unseren Beobachtungen entzieht. Wir haben gesehen, daſs der Zutritt des Wassers unumgänglich ist; allein das ist noch nicht Alles, vielmehr steht zu vermuthen, daſs dieselbe Substanz, welche sich mit solcher Leichtigkeit und Schnelligkeit in Blausäure verwandelt, auch die ist, welche durch ihre Vereinigung den Geruch und die Flüchtigkeit hervorruft. Allein, welche Substanz ist es, die sich so

deutlich durch ihre Wirkungen kund giebt? Diefs zu entdecken, ist uns noch nicht möglich gewesen; allein Geschickteren oder Glücklicheren als wir wird es ohne Zweifel gelingen. Bis dahin begnügen wir uns gehörig nachzuweisen, dafs die Substanz, deren Eigenschaften wir so eben beschrieben haben, gänzlich verschieden von allen bisher bekannten ist.

Ihre Farbe, ihre Krystallgestalt und ihr süfser Geschmack veranlafsten uns, sie anfangs für Mannazucker zu halten, und wir wurden darin um so mehr bestärkt, als unter den Producten, die wir aus den bitteren Mandeln zogen, noch eine süfse Substanz aufgetreten war, die wir für den unkrystallinischen Zucker des vorgeblichen Mannazuckers hielten. Allein beide Stoffe verhielten sich bei Behandlung mit Salpetersäure so ganz verschieden, dafs es nicht mehr möglich war, eine Abhängigkeit zwischen ihnen aufzufinden. Der unkrystallinische (Manna-) Zucker liefert eine grofse Menge Oxalsäure, während unsere Substanz nur Benzoësäure giebt. Sie verdient also wohl eine Stelle unter den eigenthümlichen Pflanzenstoffen einzunehmen. Wir wünschten sie mit einem Namen zu belegen, welcher an die sie enthaltende Mandelart erinnerte. Da indefs die Botaniker nicht für gut fanden, einen Unterschied zwischen den Bäumen zu machen, welche die süfsen und die bitteren Mandeln liefern, so haben wir uns auf Annahme des Gattungsnamen beschränkt, und nennen diese Substanz daher *Amygdalin*.

Zusammensetzung des Amygdalins.

Da es nicht genug war, Stickstoff im Amygdalin aufgefunden zu haben, sondern auch erfordert wurde, das Verhältnifs desselben zu den übrigen Bestandtheilen zu bestimmen, so baten wir zwei unserer Kollegen und Freunde, die HH. Henry den Sohn und Plisson, welche sich seit langer Zeit mit Vervollkommnung der Elementar-Analyse or-

organischer Substanzen beschäftigen, diesen Stoff zu analysiren. Folgendes sind ihre Resultate:

Kohlenstoff	58,5616	19 Atome
Wasserstoff	7,0857	28 -
Stickstoff	3,6288	1 -
Sauerstoff	30,7238	7 -
	99,9999.	

Wir waren um so mehr verwundert, ein solch geringes Verhältnifs von Stickstoff zu finden, als die Menge des Ammoniaks, welches sich bei Einwirkung des kaustischen Kali's auf diese Substanz bildet, weit mehr davon anzukündigen schien. Allein die Analyse gab bei mehrmaliger Wiederholung immer dieselben Resultate, und die grofse Geschicklichkeit, die unsere Kollegen in dieser Gattung von Versuchen erlangt haben, gestattet uns nicht, den geringsten Zweifel an ihrer Genauigkeit zu erheben. Dessen ungeachtet fragt es sich, ob die Analysirmethoden, trotz der Vervollkommnungen derselben, so sicher seyen, dafs man sich auf sie verlassen könne, und ob der Stickstoff bekannt genug sey, um behaupten zu dürfen, dafs er unter allen Umständen die ihn unterscheidbarmachenden Eigenschaften behalte; sehen wir ihn doch bei der Gährung verschwinden, ohne dafs wir eine Spur von ihm auffinden können. Eine sonderbare Beobachtung, die hier noch eine Stelle verdient, ist die: dafs wir bei der Bereitung der Benzoësäure manchmal von dem sich entwickelnden Geruch nach Blausäure überrascht wurden, besonders beim Oeffnen der Gefäfse, in denen die Säure sublimirt wurde. Die Erscheinung zeigt sich nicht allemal, aber ziemlich häufig. Wenn man nun erwägt, dafs die Benzoësäure, unter andern Umständen, aus stickstoffhaltigen Substanzen, wie z. B. aus der Hippursäure des Hrn. Liebig und dem ätherischen Oel der bitteren Mandeln und des Kirschlorbeers*) entsteht, möchte

*) Das Kirschlorbeeröl scheint von gleicher Natur mit dem Bitter-

es da nicht wahrscheinlich werden, daſs die Benzoësäure selbst Stickstoff enthalte, und daſs wir diesen nur deshalb darin nicht auffinden, weil uns die Mittel fehlen, sehr kleine Mengen desselben zu entdecken *). Uebrigens sind wir weit entfernt, einen gröſseren Werth auf diese Vermuthungen zu legen, als sie verdienen, und wir geben sie hier nur, um die Aufmerksamkeit Derer hierauf zu lenken, die sich mit dieser Gattung von Untersuchungen beschäftigen wollen.

Schluſs.

Alles zusammengefaſst, glauben wir Folgendes erwiesen zu haben:

1) Das flüchtige Oel der bitteren Mandeln präexistirt nicht in denselben, und das Wasser ist wesentlich zu seiner Bildung.

2) Die Benzoësäure präexistirt ebenfalls nicht in dem flüchtigen Oele, und der Sauerstoff ist wesentlich zu ihrem Auftreten.

3) Die bitteren Mandeln enthalten einen eigenthümlichen stickstoffhaltigen Stoff, der alleinig die Ursache ihrer Bitterkeit und ein Bestandtheil des ätherischen Oels zu seyn scheint.

mandelöl zu seyn, und hat gleiche Eigenschaften wie dieses. (Bekanntlich setzt auch das Zimmtöl mit der Zeit Benzoësäure ab. *P.*)

*) Bei aller Achtung vor dem Verdienste dieser Arbeit, glaube ich doch, trifft die Verfasser einigermaſsen der Vorwurf, mehrere wesentliche Punkte ihrer Untersuchung nicht gehörig aufgehellt zu haben, deren Ermittelung wohl von gröſserem Werth gewesen seyn würde, als manche ihrer zum Theil unfruchtbaren und nicht zum Gegenstande gehörigen Betrachtungen. So ist meiner Meinung nach die Frage, ob das ätherische Bittermandelöl wesentlich oder nur durch eine Beimengung von Blausäure Stickstoff enthalte, mit Unrecht gar nicht berührt, und eben so wenig findet man irgendwo eine bestimmte Angabe, ob sich durch die Oxydation des blausäurehaltigen Oels *nur* Benzoësäure bilde, und ob diese

XV. *Ueber ein neues Verfahren zur schnellen Darstellung ganz reiner Jodsäure, und über ein Mittel, die kleinste Menge irgend eines Pflanzenalkali's aus seiner weingeistigen Lösung niederzuschlagen; von Hrn.* Serullas.

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys. T. XLV. p.* 59.)

Die Unlöslichkeit der Jodsäure in starkem Alkohol (man sehe Hrn. Serullas's Abhandlung im Bd. 94. S. 115. dieser Annalen) und die zersetzende Wirkung des Wassers auf das Chlorjod liefern ein Mittel, die Jodsäure direct aus dem Chlorjod zu erhalten. Uebergiefst man nämlich befeuchtetes Chlorjod mit starkem Alkohol, so wird die durch Wasserzersetzung gebildete Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die zugleich entstandene Jodsäure bleibt ungelöst zurück.

Damit der Versuch gut gelinge, mufs man starres, wohl mit Chlor gesättigtes Chlorjod nehmen, dasselbe in eine Flasche bringen, die etwas Wasser, oder noch besser eine Lösung von Chlorjod, und eine gewisse Anzahl ziemlich grober Glasstücke enthält. Man verstöpselt darauf die Flasche und schüttelt das Ganze wohl um; diefs Schütteln geschieht, um das Chlorjod von dem ihm immer beigemengten Subchlorür zu trennen, wobei die Glas-

Säure auch aus dem blausäurefreien Oel entstehe. Es ist offenbar in dieser und in anderer Beziehung der Untersuchung noch ein grofser Spielraum übrig gelassen, und darum um so mehr zu wünschen, dafs sie von den Verfassern dieser Abhandlung oder einem andern Chemiker bald wieder aufgenommen und vervollständigt werde. — Die Idee, ein ätherisches Oel als Radical der Benzoësäure zu betrachten, gewinnt übrigens an Wahrscheinlichkeit durch Prof. Liebig's neuliche Analyse der Kamphersäure. (In diesem Bande S. 41.) *P.*

stücke den Zweck haben, das Chlorjod zu zertheilen, von und den Wänden des Gefäßses abzulösen. Man bringt dann das Ganze in eine Schale, gießst die Flüssigkeit vom Bodensatz ab, und wäscht denselben, unter sanftem Umrühren mit einem Glasstabe, zu wiederholten Malen mit Aether oder mit Alkohol von 38° bis 40° B. Der Bodensatz entfärbt sich fast augenblicklich, und die darüberstehende Flüssigkeit wird gelb. Man setzt die Waschung nun so lange fort, bis der Alkohol sich nicht mehr färbt, wo dann die Säure vollkommen rein als ein weißses, krystallinisches Pulver zurückbleibt, das nach dem Trocknen sich zwischen den Fingern wie feiner Sand anfühlt. Uebrigens kann man die Jodsäure nochmals auflösen, filtriren und auf die früher angegebene Weise (Bd. 94. S. 115), d. h. unter Vermischung mit Schwefelsäure, zur Krystallisation bringen *).

Da das Subchlorür des Jods löslicher ist als das Chlorür, so kann man dieses fast gänzlich, bis auf eine schwache zeisiggelbe Farbe, von ersterem befreien, wenn man es mit einer sehr geringen Menge einer Lösung von farblosem Chlorjod wäscht, welches viel vom Subchlorür zu lösen im Stande ist. In diesem Falle wird man wahrscheinlich aus der Entfärbung schließsen können, daß der bereits gebildete Niederschlag gröſstentheils Jodsäure ist. Für die Umwandlung des Chlorjods in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure ist es übrigens gut, demselben so viel wie möglich das Subchlorür zu entziehen, da dieses nicht nur keine Jodsäure liefert, sondern auch eine eigenthümliche und für die Operation schädliche Wirkung auf den Alkohol auszuüben scheint.

Es ist demnach gegenwärtig wohl erwiesen, daß das

*) Da schwerlich ein Jeder Chlorjod vorräthig hält, so wäre wohl zu versuchen, ob man die Darstellung der Jodsäure nicht dadurch vereinfachen könnte, daß man Jod in Alkohol von zweckmäßsiger Stärke löste und Chlorgas hineinleitete. *P.*

Chlorjod nicht als solches in Wasser gelöst enthalten seyn kann, sondern, dafs es von diesem in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure zerlegt wird. Starres Chlorjod, welches völlig mit Chlor gesättigt, d. h. lange Zeit in grofsen mit Chlorgas gefüllten Flaschen aufbewahrt worden ist, läfst sogar, bei Uebergiefsung mit einer gesättigten Lösung von Chlorjod, Jodsäure fallen, obgleich man diese, wegen ihrer grofsen Löslichkeit in Wasser, nur dann gänzlich erhält, wenn man starken Alkohol hinzusetzt, der sich des etwa vorhandenen Sub-Chlorürs und der gebildeten Chlorwasserstoffsäure bemächtigt.

Die Abscheidung der Jodsäure im genannten Fall entkräftet den Einwurf, als bedinge der Alkohol die Zersetzung des Wassers.

Die genaue Kenntnifs, welche wir von der Wirkung des Chlorjods auf das Wasser haben, gestattet eine sichere Erklärung der Erscheinungen, zu welchen die Lösung desselben bei Berührung mit anderen Körpern Anlafs giebt.

Schüttelt man Silberoxyd mit einer alkoholischen Lösung von Jod, so erhält man Jodsilber und jodsaures Silberoxyd, welche zwar beide unlöslich sind, durch Ammoniak, welches das letztere löst, aber leicht getrennt werden können. Auf gleiche Weise entstehen, mit einer Chlorlösung, Chlorsilber und chlorsaures Silber, welches letztere in Lösung bleibt.

Schüttelt man eine Lösung von Chlorjod mit Silberoxyd, so erhält man Chlorsilber und freie Jodsäure. Man kann in der Flüssigkeit einen kleinen Ueberschufs beider Säuren lassen, welche sich dann beim Abdampfen als Chlorjod verflüchtigen.

Um den Punkt aufzufinden, wo man mit dem Zusetzen des Oxyds einhalten mufs, filtrire man von Zeit zu Zeit kleine Portionen der Flüssigkeit ab und verdampfe sie zur Trockne. Die Intensität der Farbe zeigt dann, wie viel Chlorjod noch darin geblieben ist. Man setzt dann bis zum zweckmäfsigen Punkte Silberoxyd hinzu,

und kann denselben sogar ein wenig überschreiten, da das entstehende jodsaure Silberoxyd unlöslich ist.

Hier wird also aus dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure und dem Sauerstoff des Oxyds Wasser gebildet, das Chlorsilber fällt nieder und die Jodsäure bleibt in der Flüssigkeit. Zur Zeit, als man die Jodsäure nur mit Schwierigkeit aus dem Chloroxyd darzustellen wußste, hätte man sie selbst auf diese Weise bereiten können, da die hiedurch erhaltene Jodsäure rein ist.

Legt man dünne Silberblättchen in eine Lösung von Chlorjod, so bilden sich augenblicklich Chlor- und Jodsilber, welche durch Ammoniak zu trennen sind. Die doppelte Tendenz des Chlors und des Jods zur Vereinigung mit dem Silber und des Sauerstoffs der einen Säure zur Verbindung mit dem Wasserstoff der andern bedingt hier die Bildung des Chlor- und Jodsilbers.

Fällung der Pflanzenalkalien durch Jodsäure.

In meiner Abhandlung über die jodsauren und chlorsauren Pflanzenbasen *) habe ich angegeben, sagt Hr. S. dafs, wenn man gelöste Jodsäure in eine etwas concentrirte wäfsrige Lösung neutraler jodsaurer Pflanzenbasen oder anderer Salze dieser Alkalien schüttet, ein reichlicher Niederschlag von einem sehr sauren jodsauren Salze entsteht.

Diese merkwürdige Schwerlöslichkeit der sauren jodsauren Pflanzenbasen schien mir sehr geeignet, diese Alkalien in ihren Lösungen, besonders den alkoholischen zu entdecken, was auch wirklich der Fall ist. Statt der Jodsäure kann man sich auch des Chlorjods bedienen, denn die Lösung desselben unterscheidet sich von der ersten nur durch die Beimengung von Chlorwasserstoffsäure, und diese ist nicht hinderlich, da die Jodsäure die Pflanzenbasen aus ihren Verbindungen mit anderen Säu-

*) Man wird diese Abhandlung im nächsten Hefte der Annalen finden. P.

ren, als Schwefel-, Salpeter-, Chlor- und Chlorwasserstoffsäure, austreibt.

Die Wirkung der Chlorjod-Lösung auf die mit Säuren verbundenen Pflanzenbasen ist ein klarer Beweis, daſs diese Lösung nur ein Gemenge von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure ist, da man nicht annehmen kann, daſs ein neutrales Pflanzenbasen-Salz die Zersetzung des Wassers bedinge.

Die Empfindlichkeit der Jodsäure als Reagenz auf die Pflanzenbasen ist sehr groſs, und diese Säure gehört in dieser Beziehung zu den genauesten Reagenzen, welche die Chemie aufzuweisen hat. Sie giebt noch mit einem Hundertel eines Grans von Chinin oder Cinchonin schnell einen Niederschlag, den man bald sammeln kann, selbst wenn die Gewichtsmenge des Alkohols mehrere tausend Mal gröſser ist als die des Pflanzenalkali's.

Die Jodsäure muſs in ziemlich vielem Wasser gelöst werden, damit sie für sich den Alkohol nicht trübe, was übrigens nicht geschieht, wenn man eine Lösung von Chlorjod zu diesen Versuchen anwendet.

Die Empfindlichkeit ist nicht für alle Pflanzenbasen gleich groſs; die geringste Menge von allen ist ein Fünftel eines Grans. Auch ist die Jodsäure ein empfindlicheres Reagenz für die Pflanzenbasen, als diese für jene, weil die Säure in Ueberschuſs da seyn muſs, wenn eine unlösliche Verbindung entstehen soll; das neutrale jodsaure Salz, welches sich anfänglich bildet, ist immer mehr oder weniger löslich. Dennoch ist die Jodsäure für die Pflanzenbasen, besonders für das Chinin und Cinchonin, ein eben so empfindliches Reagenz wie die Schwefelsäure für den Baryt.

Die sauren jodsauren Pflanzenbasen, auf deren Schwerlöslichkeit jene Reaction beruht, lassen sich nicht krystallisirt darstellen, und es ist noch ungewiſs, ob sie die überschüssige Säure, deren Menge übrigens sehr groſs seyn muſs, in einem bestimmten Verhältnisse enthalten.

Die Jodsäure löst sich nicht in Alkohol; allein wenn sie sich schon in einer beträchtlichen Menge Wasser gelöst befindet, wird sie vom Alkohol nur sehr langsam nach langer Ruhe und nur theilweise gefällt. Bei Gegenwart einer Pflanzenbase in dem Alkohol geschieht aber die Fällung plötzlich.

Das Morphin übt eine zersetzende Wirkung auf die Jodsäure aus, und diefs giebt ein Mittel ab, dasselbe in sehr geringer Menge zu erkennen *). Die beiden Chlorüre von Jod, in Wasser gelöst, wirken auch auf dasselbe; allein die Wirkung mufs verschieden seyn, weil die eine dieser Lösungen Jodsäure enthält, und die andere nicht.

Ich hoffe, sagt Hr. Serullas, die Jodsäure oder die Lösung des Chlorjods zu einem Prüfmittel der Chinarinden machen zu können.

Darauf zu achten ist noch, dafs das Jod, welches man zur Bereitung des Chlorjods anwendet, rein sey, weil die salzigen Stoffe, welche das käufliche Jod enthält, mit in das Clorjod und folglich auch in die Jodsäure übergehen. Auch enthält der Alkohol, der gewöhnlich über Aetzkalk rectificirt worden ist, Spuren von letzterem. Um beide Einmengungen zu vermeiden, die mich, sagt Hr. S., anfänglich, ehe ich ihre Abkunft kannte, zu Irrthümern verleiteten, habe ich das Jod durch Wasser aus seiner alkoholischen Lösung gefällt, und den Alkohol mit einigen Tropfen Schwefelsäure nochmals destillirt.

Zu erinnern ist endlich auch, dafs die Niederschläge, welche aus der Verbindung der Jodsäure mit Pflanzenbasen in alkoholischen Lösungen entstehen, sich, im trocknen Zustande, mit Explosion zersetzen, wenn man sie auf Papier nur bis 115 oder 120° C. erhitzt, und dafs sie bei Erhitzung in einem Glasrohr eine starke Detonation geben.

*) Man sehe die Abhandlung von Serullas im Bd. 94. S. 119 dieser Annalen.

Zusatz.

Hr. Serullas schickt diesem Aufsatze eine Einleitung voraus, mit der er hauptsächlich die Absicht zu haben scheint, einige Beobachtungen über das Chlorjod für sich zu vindiciren, die Hr. Dumas in einer kürzlich bekannt gemachten Notiz (*Annal. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 263.) als die seinigen in Anspruch genommen hat. Sie beziehen sich der Hauptsache nach auf die Frage, ob das Chlorjod unzersetzt oder in Jod- und Chlorwasserstoffsäure zerfällt vom Wasser gelöst werde und es ist wohl überflüssig, sie hier zu wiederholen, da man sie fast sämmtlich in den früheren Bänden der Annalen mitgetheilt findet (Bd. 90. S. 458., Bd. 94. S. 97. und S. 116.).

Hr. Dumas behandelt dieselbe Frage aus einem allgemeineren Gesichtspunkt, indem er sie auf die gesammten Chlorüre ausdehnt und dabei die Triftigkeit der Gründe untersucht, vermöge welcher mehrere Chemiker die in Wasser gelösten Chlorüre als chlorwasserstoffsaure Salze ansehen. Diese Gründe beruhen, nach Hrn. Dumas, erstlich auf der unzweifelhaften Existenz des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks, zweitens auf der Verschiedenheit der Farbe der Chlorüre im trocknen und gelösten Zustande, so wie deren Gleichheit im letzteren Fall mit der der entsprechenden Sauerstoffsalze, endlich auf der offenbaren Zersetzung einiger Chlorüre, wie das des Magniums, Aluminiums, Wismuths und Antimons.

Die erste Thatsache beweist, nach Hrn. D., nichts, da das Ammoniak wegen seiner eigenthümlichen Natur nicht mit den Oxyden verglichen werden kann. Die Farbenerscheinungen, aus denen namentlich Hr. Chevreul auf eine Zersetzung der Chlorüre in Wasser geschlossen hat, sind uns hinsichtlich ihrer Ursachen noch zu unbekannt, als dafs von ihnen ein Argument hergenommen werden könne. Und was endlich die sichtliche Zersetzung gewisser Chlorüre betrifft, so lasse sich, meint Hr. Dumas,

dagegen einwenden, dafs nicht das Wasser an sich, sondern die bei der Einwirkung entwickelte Wärme die Ursache der Zersetzung sey, zumal das Chlorwismuth und das Chlorantimon bei langsamer Anziehung von Feuchtigkeit nicht auf das Wasser zu wirken scheinen, vielmehr mit ihm eine klare Flüssigkeit geben.

Die von Hrn. Serullas beobachtete Abscheidung des Chlorjods aus seiner Auflösung in Wasser, oder aus einem Gemisch von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure durch einen Zusatz von Schwefelsäure (dies. Ann. Bd. 91 S. 116.), sieht Hr. Dumas gleichfalls nicht als entscheidend an, da man eben sowohl sagen könne, die Schwefelsäure habe sich des vorhandenen Wassers bemächtigt, als sie habe dasselbe erst gebildet. Uebrigens verhält sich, wie Hr. Dumas bemerkt, die Schwefelsäure gegen eine Auflösung von Chlorarsenik oder eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und arseniger Säure gerade eben so wie gegen das Chlorjod, und auf derselben Einwirkung der Schwefelsäure beruht nach ihm die Bereitung des Chrom- und Manganhyperchlorids.

Abgerechnet einige besondere Fälle, über welche Jedermann einig ist, fährt Hr. Dumas fort, beweist nichts, wenn ich mich nicht täusche, dafs die Chlorüre vom Wasser zersetzt werden. Viele Chemiker nehmen gegenwärtig an, dafs sie sich unzersetzt lösen; allein ihre Meinung beruht auf den von mir angegebenen oder auf ähnlichen Gründen. Verwerfen sie die chlorwasserstoffsauren Salze, so geschieht es, weil deren Existenz weder erwiesen noch nothwendig ist, und nicht weil sie zu deren Verwerfung positive Schlüsse geltend zu machen haben.

Es scheint mir indefs, als liefse sich dennoch die Frage entscheiden, und es sind besonders die Reactionen der beiden Chlorüre von Jod, auf die ich mich dabei stützen will.

Löst man das Subchlorür von Jod in Wasser, so

erhält man bekanntlich eine braunrothe, sehr dunkle Flüssigkeit. Schüttelt man diese Lösung mit dem Drittel oder Viertel ihres Volumens an Schwefeläther, so entfärbt sich das Wasser augenblicklich, und der Aether nimmt eine sehr intensiv rothe Farbe an. Dampft man den Aether ab, so bleibt das Subchlorür mit allen seinen gewöhnlichen Eigenschaften zurück *).

Ich ziehe aus diesem Versuch den Schlufs, der mir als der natürlichste erscheint. Ich kann nicht wohl glauben, dafs das Wasser von dem Subchlorür zersetzt werde, denn dann müfste man annehmen, dafs dasselbe durch den Einflufs des Aethers wieder hergestellt werde, da dieser das Subchlorür dem Wasser entzieht. *Das Subchlorür des Jods zersetzt also das Wasser nicht.*

Das gewöhnliche Chlorjod wird unter gleichen Umständen nicht vom Aether aus seiner wäfsrigen Lösung aufgenommen. Ich folgere daraus, *dafs das Wasser vom Chlorjod zersetzt wird.*

Man weifs seit langer Zeit, dafs der Aether dem Wasser das Chlorgold, das Chlorplatin, den Aetzsublimat, das Chloreisen u. s. w. entzieht. Ist der Satz, von dem ich ausgehe, richtig, so mufs man daraus schliefsen, dafs diese Chloride das Wasser nicht zersetzen.

Durch Nachdenken über diese Resultate bin ich dahin geführt, den Satz aufzustellen, dafs die Chloride, so wie die ähnlichen zweizähligen Verbindungen, das Wasser zersetzen, sobald aus dieser Zersetzuug zwei Verbindungen entstehen, die sich nicht mit einander verbinden. Wenn sich demnach zwei Säuren oder zwei Basen bilden, findet eine Wasserzersetzung statt. Entsteht dagegen eine Base und eine Säure, so scheint mir im Allgemeinen keine Wasserzersetzung einzutreten.

Uebrigens verwandeln sich die Chlorüre, welche das Wasser zersetzen, zuweilen in Producte, die, indem sie

*) Deshalb hielt Hr. D. früher das Brom für dieses Chlorjod (Ann. Bd. 84. S. 474.).

die Elemente des Wassers verdichten, die Zersetzung zu beschränken im Stande sind. Man kann demnach gemischte Lösungen erhalten, in denen ein Theil des Chlorids unverändert, und ein anderer Theil in Sauer- und Wasserstoffsäure verwandelt enthalten ist.

Da wir ein Mittel haben, den Fall zu erkennen, wo das Wasser zersetzt wird und wo nicht, so wird es möglich eine Skale zu entwerfen, die diese Eigenschaft für die verschiedenen Chlorüren genau angiebt. Es braucht dazu nur ausgemittelt zu werden, welchen Dichtigkeitsgrad die Schwefelsäure haben müsse, damit die Zersetzung nicht mehr eintrete.

Ich beschäftige mich mit dieser Arbeit. Zur Vervollständigung derselben muſs ich indeſs erst sorgfältig den Siedepunkt, den Säuregehalt und die Dichtigkeit der Schwefelsäure bei verschiedenen Verdünnungsgraden bestimmen.

XVI. *Die Lagerstätte der Diamanten. Untersuchung von Moritz von Engelhardt.*

(Eine für sich zu Riga erschienene Abhandlung, von der wir den geognostischen Theil ganz, den chemischen aber, der vom Hrn. Prof. Göbel bearbeitet ist, in seinen Hauptresultaten mitzutheilen uns erlauben. *P.*)

Man hatte den Ural und die Gebirge Brasiliens, ihres Goldreichthums wegen, bereits mit einander verglichen, als (1823) in ersterem Platin entdeckt, und dadurch die Vermuthung, auch Diamanten möchten sich im Ural finden, angeregt wurde. Daſs man besondere Nachsuchungen deshalb angestellt, bezweifele ich; denn dazu fehlten die leitenden Merkmale. Weder in Ostindien noch in Brasilien war die ursprüngliche Lagerstätte aufgefunden worden. Hr. v. Eschwege, der sich um die Geognosie des letztgenannten Landes Verdienste erwarb, sagt ausdrück-

lich *), es sey noch zu untersuchen, ob die Diamanten dem Itacolumit, dem Thonschiefer, Eisenglimmerschiefer oder Itaberit »ihre Entstehung zu verdanken hätten.« Indessen giebt derselbe Naturforscher an **), daſs alle Flüsse, die in Brasilien Diemanten führen, aus Itacolumit kommen, daſs die Serra do S. Antonio, die aus dieser Felsart besteht, »auf ihrem Rücken Diamanten trägt,« wohin sie durch Anschwemmung nicht gelangen konnten; — also läſst sich wohl annehmen, daſs der Itacolumit selbst, oder ein ihm untergeordnetes Lager, vielleicht der Brauneisenstein, in dessen Trümmern kleine Diamanten eingesprengt gefunden wurden, deren Muttergestein ist. Bis letzteres ausgemittelt worden, ist das Vorkommen in Brauneisenstein nicht unwichtig. Wie er in mehreren Gebirgen deren Gehalt an Gold bestimmt, so daſs es mit ihm erscheint, zunimmt und schwindet, eben so bestimmt der Brauneisenstein in Brasilien auch die Frequenz der Diamanten ***), die wieder nie ohne Gold oder Platin gefunden werden; sollte also nicht eine geognostische Verwandtschaft zwischen diesen Mineralien bestehen? Diese Betrachtung war es, die mich im Jahre 1826 †) zu der Erklärung bewog, daſs die Gegend von Nishnei-Tura, wo der Gold- und Platin-Sand Brauneisenstein enthält, zu erfolgreichen Nachsuchungen nach Diamanten besonders geeignet scheine. Itacolumit sah ich dort nicht, hatte ihn aber früher auf der Westseite des Süd-Ural gefunden; jedoch ohne den Sand näher untersuchen zu können. Das geschah, im Jahre 1828, durch die HH. von Helmersen und Hofmann, als sie, in Auftrag des Hrn.

*) Geognostisches Gemälde von Brasilien, und wahrscheinliches Muttergestein der Diamanten; von W. v. Eschwege. Weimar 1822, S. 37.

**) A. a. O. S. 38.

***) A. a. O. S. 42.

†) *Journal de St. Petersbourg*, 1826, *No.* 118.

Finanzministers von Cancrin, den Süd-Ural bereisten. Ihre Wäschen lieferten ihnen aber keine Diamanten, und so blieb es immer noch ungewiſs, ob das Gebirge diese enthalte, oder nicht. Einige Aeuſserungen des Hrn. Baron von Humboldt, den ich auf seiner Reise zum Ural, im Frühlinge 1829, in Dorpat zu sprechen das Vergnügen hatte, bestärkten mich indeſs in meinen Erwartungen, und wirklich sollten diese schon in demselben Jahre in Erfüllung gehen. Während Baron von Humboldt die Ostseite des Ural besichtigte, und dem Altai zueilte, entdeckte man im Julius 1829 auf der Westseite des Ural, in den gräflich Schuwalow'schen Goldwäschen zu Krestowosdwishenski, zufällig den ersten Diamanten. Er war beim Waschen des Goldsandes, nebst anderen Steinchen, unerkannt aufgelesen, und von Hrn. Schmidt, einem jungen Mineralogen aus Mohs's Freiberger Schule, beim Antritt seines Amtes, als Director jener Goldwäschen, aus dem Gemengsel heraus gefunden worden. Die Kenntniſs der Felsbeschaffenheit des Fundortes war nun von groſsem Interesse. Baron von Humboldt sah ihn nicht; ihn mochte, bei seiner Rückreise vom Irtisch, die bereits vorgerückte, und zu geognostischen Untersuchungen im Norden des Ural wenig geeignete, Jahreszeit gehindert haben. Durch Hrn. Schmidt erhielten wir keine nähere Nachricht über die Art des Vorkommens der Diamanten in seinem Bezirk; also entschloſs ich mich im Frühlinge dieses Jahres (1830) zu einer nochmaligen Reise in den Ural, und gebe nun hier die Resultate meiner, durch Hrn. Schmidt's gefällige Mittheilungen mir sehr erleichterten, Untersuchung.

Die Goldwäschen zu Krestowosdwishenski liegen westlich von der Kron-Eisenhütte Kuschwa, südwestlich von Nishnei-Tura, auf der Westseite des Gebirges, etwa vier Werst von seinem Rücken entfernt. Dieser streicht nach

N. W., und sendet, mit mehreren Bächen, die Koiwa aus, ie, nach langem südwestlichen Lauf, in die Tschiussowaja, inen Seitenflufs der Kama, fällt. Unter den Quellbä-hen der Koiwa ist die Poludenka mit der Nebenschlucht Adolphskoi vor allen wichtig; denn sie lieferten, aufser Gold und Platin, auch die ersten Diamanten des Ural.

Die Gegend hat in ihrer Felsbeschaffenheit, und in der Art, wie sich der Edelstein findet, neben manchen Abweichungen, viel mit den Diamant-Districten Brasiliens gemein. Ihre Vergleichung führt vielleicht zur Beantwortung der Frage nach der ursprünglichen Lagerstätte der Diamanten; deshalb mag hier Hrn. von Eschwege's Beschreibung, im Auszuge, meinen Beobachtungen zur Seite stehen.

Herrschende Felsart im Gebiet der Diamanten, *in Brasilien.*	*im Ural.*
Itacolumit.	Quarziger Chlorit-Talkschiefer oder Itacolumit.
Gestein.	
Wesentliche Bestandtheile: Quarz, Talk oder Chlorit, in grofs-, klein- oder feinkörnig-schiefrigem Gefüge, mit einander vereinigt.	*a*) Dichter oder körniger Quarz mit eingesprengten Talk- oder Chlorit-Schüppchen. *b*) Quarz mit Talk- oder Chlorit-Blättchen, in flaserigem Gefüge. *c*) Talk oder Chlorit mit Quarz, in schiefrigem Gefüge. Häufiger Wechsel der drei Gesteinabänderungen, die in ihren Extremen in Quarzfels, in silberweifsen Talkschiefer oder bläulichgrünen Chloritschiefer übergehen.
Felsgefüge.	
Schiefrig, in mächtigen Massen oder in Platten, von einem Fufs bis zu einer Linie Dicke. Die dünnen Scheiben liefern den	Quarzfels und Gestein *a*, in Bänken; die übrigen Gesteinabänderungen bilden vollkommen schiefrige Felsen.

Brasilien.

sogenannten Gelenk-Quarz oder biegsamen Quarz.

Ural.

Beigemengte Theile.

Brasilien. Kleine Eisenglanz- (Magneteisen-) Octaëder, Schwefelkies, Eisenglimmer, Glimmer, erdiger Schwefel auf den Ablosungsflächen.

Ural. Magneteisen, Eisenkies, Glimmer, vielleicht auch Eisenglimmer, da Rotheisenstein, der in Eisenglimmer übergeht, Lager bildet. Erdiger Schwefel wurde nicht gefunden.

Felsstellung und Lagerung.

Brasilien. Stark geneigte Felsen, weite Verbreitung, Wechsel mit Thonschiefer, der den Itacolumit von den ersten Urbildungen: Granit, Gneus, Glimmerschiefer und Syenit trennt. Gleichförmige Lagerung des Itacolumit mit Eisenglimmerschiefer, Talkschiefer, Chloritschiefer, Itaberit und Urkalk.

Ural. Meist aufrechte Schichten. Streichen von N. nach S., mit westlichen und östlichen Abweichungen. Itacolumit setzt den Gebirgsrücken zusammen, grenzt östlich zunächst an Hornblendgesteine mit Gabbro und Magneteisen (Schmidt), weiter östlich an die Porphyre von Kuschwa und Turinsk. Auf der Westseite grenzt der Itacolumit an Kalkstein (graulichweifsen Marmor), und dieser an Quarzfels, der den Westabfall des Gebirges umsäumt, und die Grenze zwischen Grund- und Decken-Felsen (hier rother Sandstein) bildet. Der Kalk enthält einige Encriniten und andere undeutliche Petrefacten; er wechselt mit Itacolumit und Quarzfels. Sie gehören also, nebst dem Kalk, zur Uebergangsformation.

Uebergänge.

Brasilien. Der Itacolumit geht über in Thonschiefer, Talkschiefer, Chloritschiefer, Eisenglimmerschiefer und dichten Eisenglanz.

Ural. In Glimmerschiefer, stellweise in Wetzschiefer, schiefrigen Grünstein und körnigen grauwackenartigen Grünstein, Talkschiefer, Chloritschiefer und Quarzfels.

Un-

Brasilien. | *Ural.*

Untergeordnete Lager.

In dem Itacolumit, auch zwischen ihm und dem Thonschiefer, finden sich goldhaltige Lager, aus Quarz und schwarzem Schörlgestein bestehend. Es enthält Arsenikkies beigemengt. Die schwarze Substanz ist zum Theil zerreiblich und erhärtet an der Luft, zum Theil ist sie fest, und die Zusammenhäufung von Schörlkrystallen, wie am Schörlgestein auf den Zinnstein-Gangen Sachsens, erkennbar.

1) Rotheisenstein im Itacolumit und zwischen ihm und Kalkstein.

2) Silberweifser Talkschiefer.

3) Kalkstein, hellgrau oder graulichweifs und feinkörnig, mit beigemengten Quarzkörnchen und silberweifsen Talkschüppchen. Durch Zunahme des Talks und Quarzes geht das Lager in Talkschiefer über. Das Gestein enthält Würfel, Kugeln und rundliche Körner von Brauneisenstein, der aus der Umwandlung des Eisenkieses hervorging.

4) Dolomit, schwarz, stellweise zerreiblich und abfärbend, stellweise salinisch feinkörnig. Adern von weifsem Bitterspath durchziehen (gleich den weifsen Quarzadern des Lydischen Steins) die schwarze Dolomitmasse; die Adern erweitern sich zu Drusenhöhlen, die mit Bitterspath-Rhomboëdern von hellgrauer Farbe, und mit wasserhellen Bergkrystallen besetzt sind. Derber Bergkrystall bildet entweder die Basis der aufgewachsenen, hexagonalen Prismen, die mit ihren Zuspitzungen in die Höhlungen hineinragen; oder er füllt, stänglich abgesondert, die Klüfte des Dolomit, und rundum (an beiden Enden) auskrystallisirte Prismen liegen in den Zwischenräumen; oder die derbe Masse läuft gegen die Drusenhöhlung in rhomboëdrischen Quarz aus. Wird der umgebende Dolomit durch Säuren aufge-

Brasilien. — *Ural.*

löst, so erscheinen unregelmäſsige Quarzgerippe.

Der schwarze Dolomit steht mit dem hellgrauen Kalksteinlager in Verbindung, durch schwarzen, schiefrigen Kalkstein, der viel Talkblättchen enthält.

Gänge.

Goldhaltige Quarzgänge, die Arsenikkies, Schwefelkies und Antimonium führen, durchsetzen den Itacolumit.

Gänge, aus zerfressenem oder zelligem Quarz, od. aus splittrigem Quarz mit Drusenhöhlungen bestehend, scheinen, dort wo sie Brauneisenstein und braunen Eisenocher enthalten, Gold zu führen, da sich dasselbe vorzüglich unter den Trümmern dieser Gänge findet. Aber ihrem Quarz sind auch Talk- und Chlorit-Blättchen beigemengt; er ist also nur durch Drusenhöhlungen, und durch die Abweichung von dem allgemeinen Schichten-Parallelismus, vom Itacolumit verschieden.

Diamanten

in Brasilien. — *im Ural.*

Bestand des Sandes.

Von den Felstrümmern und Mineralien im sogenannten Diamantsande kommen: Quarz, Itacolumit, Thonschiefer, Jaspis, Brauneisenstein, Gold und Platin in allen Bezirken vor; in dem District Serro do Frio finden sich überdieſs: Talkschiefer, Chalcedon und Anatas.

Die Trümmer sind aus den

Im Poludenka- und Adolphskoi-Thal sind die Begleiter der dort gefundenen Diamanten: Quarz, Itacolumit, Brauneisenstein, Talkschiefer, Dolomit, Chalcedon, Anatas, Gold und einzelne Platinkörnchen.

Quarz, in abgerundeten oder eckigen Trümmern. Besonders häufig sind wasserhelle Bergkry-

Brasilien.	*Ural.*
nächsten Gebirgen, deren Schluchten und Gräben herbeigeführt; Quarz und Itacolumit meist abgerundet.	stalle, wie sie der schwarze Dolomit enthält.
	Talkschiefer; durchaus verwittert findet er sich in kleinen Scheiben und Splittern.
	Brauneisenstein; in scharfkantigen Würfeln, mit der bekannten Streifung der Eisenkies-Würfel, in kuglichten Gruppirungen dieser Krystalle, und in rundlichen Körnern, deren Inneres aus Eisenkies besteht.
	Anatas; spitzige, tetragonale Doppelpyramiden mit abgestumpften Polecken. Die Kanten scharf und wohl erhalten.
	Chalcedon; in rundlichen, aus concentrischen Lagen zusammengesetzten Stücken; also nicht Gerölle, sondern Kugeln oder Mandeln.
	Dolomit; in stumpfeckigen Stücken von verschiedener Gröfse, und als grauschwarzes Pulver. Die Blöcke, wie oben beschrieben, von Bitterspath-Adern durchzogen, und deren Höhlungen mit Biterspath-Romboëdern und Bergkrystall-Prismen besetzt.
	Gold und *Platin* *); in der gewöhnlichen Körnerform.

*) Am Bache Pokap, auf der Ostseite des Ural, 5 Werst vom Berge Katschkanar, wurden 1829 Anzeigen auf Gold und Platin gefunden. Während meiner Anwesenheit waren die Sandlager noch nicht so weit aufgedeckt worden, dafs genaue Untersuchungen angestellt werden konnten. Nach Hrn. Schmidt sind hier anstehend: Talkschiefer, Serpentin und Quarz. Beim Durchmustern des Steingemengsels aus den Diamantwäschen des Adolphskoi-Thals fanden wir, Hr. Schmidt und ich, ein loses Platinkorn. Aus Porphyr konnte dasselbe nicht kommen, denn nirgends ist hier diese Felsart zu sehen; ich vermuthe, dafs die

Brasilien.	*Ural.*

Lage des Diamantsandes.

Aus Hrn. v. Eschwege's Beschreibung ersieht man nicht, auf welchen Felsarten der Bergschutt liegt, der in Brasilien Diamanten enthält.

Im Poludenka- und Adolphskoi-Thal lag der Bergschutt, welcher die ersten Diamanten lieferte, auf den Ausgehenden und in der Nähe desjenigen schwarzen Dolomit, der besonders reich an Bergkrystallen ist. Er steht in dem Grunde der Schlucht an; Blöcke und kleinere Trümmer von Dolomit liegen umher; man erkennt an ihnen, dafs das Lager, von welchem sie herrühren, weniger durch Gewalt, als durch Verwitterung zerstört wurde.

Der schwarze Dolomit wechselt im Adolphskoi-Thal mit silberweifsem Talkschiefer, mit schwarzem Kalkstein,

Quarzgänge, welche das Gold lieferten: auch das Platin enthielten.

Das Vorkommen des Platin in dem Porphyr zu Laja (siehe meine Schrift: Die Lagerstätte des Goldes und Platin im Ural-Gebirge. Riga 1828.) ist bezweifelt worden, weil Hr. Professor Gustav Rose kein Platin in den Porphyrstücken fand, die er im Sommer 1829 von demselben Felsen schlug, den ich 1826 untersucht, und später ihm nachgewiesen hatte. Ich soll fein eingesprengten Eisenkies von lichter Farbe für Platin gehalten haben. Angenommen ich irrte, so mufste Hrn. Prof. Osann's chemische Untersuchung der von mir für Platin gehaltenen Körnchen, den Irrthum aufdecken; sie bestätigte aber die Richtigkeit meiner Entdeckung, und darauf erst machte ich sie bekannt. In meinen Porphyrstücken von Laja glaubte ich nachher noch ein Paar höchst fein eingesprengte Platinkörnchen zu sehen; nach genauer Prüfung erkannte ich sie aber für Eisenkies; deshalb un-

lem Talkblättchen beigemengt sind, und mit weifsem, lurch Talkblättchen flaserigen Kalkstein, der Quarzkör- ıer und Brauneisenstein in Würfeln und kleinen Kugeln

terblieb die beabsichtigte Wiederholung der chemischen Untersuchung, und statt ihrer erbat ich mir von Hrn. Prof. Osann, zur Bekanntmachung, die genaue Angabe seines früheren Verfahrens mit dem Gestein von Laja. Hr. Prof. Osann antwortete, aus Würzburg, vom April 1830: ich will Ihnen die Specialia der Untersuchung, die mir noch ganz gegenwärtig sind, mittheilen. In einem Stück eines hellgrau aussehenden Minerals von Laja konnten mit der Loupe zwei kleine glänzende Körnchen wahrgenommen werden, welche, dem Aeufsern nach, mit glänzenden Platinkörnchen übereinkamen. Die Stellen wurden herausgenommen, und mit Salpeter-Salzsäure übergossen und damit erwärmt. Sie lösten sich hierin auf, und die Säure färbte sich etwas gelb. Die Flüssigkeit wurde filtrirt. Auf Zusatz von Salmiakauflösung entstand kein Niederschlag. Als aber durch Abdampfen die Menge der Flüssigkeit verringert worden war, entstand ein gelber Niederschlag, den ich für Platinsalmiak erkannte. Die Flüssigkeit wurde völlig abgedampft, und das zurückbleibende gelbe Salz in der Hitze zersetzt. Es blieb ein graues Pulver zurück, was, mit dem Polirstahl gerieben, metallisch glänzend wurde. Nach diesem Verhalten konnte es nichts anders als Platin seyn. Wäre es Eisen gewesen, aus Schwefelkies herrührend, so hätte es sich ganz und gar mit dem Salmiak verflüchtigen müssen. Diefs ist der Hergang der Untersuchung, welchen Sie, so wie er hier mitgetheilt ist, in Ihrer Schrift abdrucken lassen können."

Ich habe nur noch hinzuzufügen, dafs, wenn in dem Porphyr von Laja auch kein Platin gefunden worden wäre, ich dennoch eine ähnliche Felsart für das Gestein, welches das Platin des Melniza-Thals bei Nishnei-Tura einschlofs, halten würde, weil der Sand, aus welchem man hier das Platin wäscht, aus ganz solchen Trümmern besteht, wie sie der Porphyr von Laja durch Verwitterung liefert. Von dieser vollkommenen Uebereinstimmung überzeugte sich auch Hr. Prof. Rose, als ich ihm, bei seiner Reise durch Dorpat, den zerfallenen Porphyr von *Laja* und den Sand aus dem Melniza-Thale zur Vergleichung vorlegte.

enthält. Die Kalklager vermitteln den Uebergang in Itacolumit, indem der Quarz sich in ihnen mehrt.

Welcher von den genannten Felsarten können die Diamanten des Adolphskoi-Thals angehört haben?

Nicht dem Talkschiefer und Kalkstein, in deren Nähe der Sand gehaltlos befunden wurde; auch nicht dem Itacolumit und den Goldgängen, deren Quarz dazu wenig geeignet scheint, dafs rundum ausgebildete Krystalle, wie die Diamant-Dodecaëder, in ihnen entstanden, also dem schwarzen Dolomit, oder einem hier nicht mehr vorhandenen, durch Zerstörung geschwundenen Gestein? Folgende Beobachtungen mögen entscheiden:

1) Die mit dem Diamanten im Bergschutt liegenden Mineralien: die Krystalle des wasserhellen Quarzes, des Brauneisensteins und Anatas sind scharfkantig, obgleich sie, bei der geringen Härte des Letzteren, schon auf kurzer Rollbahn abgerundet worden wären; sie wurden also nicht von fern herbei geschwemmt, sondern mufsten aus den zunächst anstehenden Felsen kommen.

2) Die losen Krystalle des wasserhellen Quarzes und des Anatas rühren vom zerfallenen Dolomit her; denn Erstere sind den Bergkrystallen in den Blöken des Dolomit vollkommen ähnlich, und Letztere hafteten auf Bergkrystallen, wie die Eindrücke an den Anataskrystallen deutlich zeigen. Die Chalcedonkugeln und Mandeln konnten sehr wohl im Dolomit liegen; denn Höhlenausfüllungen durch Quarz finden sich in ihm. Die Brauneisenstein-Würfel und Körner kamen aus dem flaserigen Kalkstein, in welchem man sie noch jetzt findet; Gold und Platin aber wahrscheinlich aus den zerfallenen Quarzgängen.

3) Wird die Annahme anderer Felsarten, als im Adolphskoi-Thal vorkommen, wegen der Begleiter der Diamanten nicht erfordert, so ist solche Annahme, we-

gen der Letztern noch weniger nothwendig, da sich der Dolomit sehr wohl zur Geburtsstätte der Diamanten eignet. Wie in ihm Kiesel, kohlensaurer Kalk und kohlensaurer Talk als Bergkrystall und Bitterspath sich ausgeschieden haben, so konnte auch das vom Hrn. Hofrath Göbel im Dolomit nachgewiesene Karbon als Diamant sich ausscheiden. Selbst seiner Gestaltung in rundum ausgebildeten Krystallen steht hier nichts entgegen, da sich im Dolomit einzelne Bergkrystalle finden, deren Prismen an beiden Enden zugespitzt sind.

Erwünscht wäre es, wenn man die zahlreichen Blöcke von demjenigen schwarzen Dolomit des Adolphskoi-Thals, der besonders reich an Quarz- und Bitterspath-Drusen ist, sorgfältig durchmusterte; ferner, wenn man in dem Bezirke des Fundorts der Diamanten vergleichende Untersuchungen anstellte; z. B. in dem Thal des Rudänka-Bachs, wo Hr. Schmidt bereits schwarzen Dolomit und Anzeigen auf Gold gefunden hatte. Sollte sich daraus ergeben, dafs die Diamanten ihre Lagerstätte wirklich im Dolomit hatten, so wären noch folgende Fragen zu erörtern:

Ob Dolomit der beschriebenen Art überall Diamanten enthält, er mag in den verschiedensten Formationen mit oder ohne Gold und Platin vorkommen? oder:

Ob zum Auftreten der Diamanten jede gold- und platinführende Formation sich eignet, wenn nur karbonhaltiges Gestein, es mag Dolomit seyn oder nicht, in ihr vorkommt.

Zur Prüfung der ersten Frage würde sich die Untersuchung einer Gegend im Gouvernement Olonez besonders eignen, wo ich im Jahre 1821 ganz solchen schwarzen Dolomit mit Bitterspath- und Bergkrystall-Drusen fand, wie er im Adolphskoi-Thal vorkommt. Er bildet an der Nordwestseite des Onega-See's, südlich von dem Flecken Perguba, und auf dem halben Wege zwischen

den Dörfern Käppe-Selga und Scheidama flache Kuppen, die aus dem Rasen hervorstofsen, und ist in Bänke geschichtet, die N. z. N.O. neigen. Die herrschende Felsart der Gegend ist Grünstein; wie der Dolomit mit ihm lagert war nicht auszumitteln. Eine Werst weiter gegen Scheidama erscheint der Dolomit abermals, ist aber weniger schwarz und erdiger. Bei Scheidama, in einer feuchten Wiese östlich von dem Dorfe, bricht ein dichtes, grünlichgraues Gestein in Platten und Blöcken, deren Oberfläche und Ablosungsflächen mit braunem Eisenocher überzogen sind; das Gestein selbst ist mit schönen Eisenkieskrystallen (Würfeln und Pentagon-Dodecaëdern) erfüllt, die, bei beginnender Umwandlung in Brauneisenstein, eine braune Kruste überzieht.

Im Ural sah ich, aufser Krestowosdwishenski, keinen schwarzen Dolomit; vielleicht findet er sich bei genauer Untersuchung an dem Bache Suchoi-Wissi, auf der Westseite des Gebirges, wo die zu Nishnei-Tagil gehörigen Platinwäschen liegen. Die dort vorkommenden quarzigen Chloritschiefer haben Aehnlichkeit mit dem Itacolumit in den Umgebungen des Fundortes der Diamanten, und beide Punkte liegen vielleicht in derselben Streichungslinie. Wollte man, auch in dem Fall, dafs kein schwarzer Dolomit oder anderes karbonhaltiges Gestein vorkommt, dort nach Diamanten suchen, so würde sich ausweisen, ob ihr Auftreten durchaus an jene Gesteinbildungen geknüpft ist oder nicht.

Resultate der von Hrn. Prof. Göbel angestellten chemischen Zerlegungen.

1) *Schwarzer Dolomit aus dem Adolphskoi-Thale bei Krestowosdwishensky.* In 100 Gran desselben wurden angetroffen:

7,50	in Salzsäure unlösliches schwarzes Pulver.
40,79	Kohlensäure
0,50	Thonerde
6,28	Eisenoxydul
30,65	Kalk
13,05	Talkerde
1,20	Wasser
99,97	

oder, wenn man die gefundenen Gewichtsmengen zu kohlensauren Salzen berechnet:

54	kohlensaurer Kalk
26,89	kohlensaure Talkerde
10,21	kohlensaures Eisenoxydul
91,10.	

Der unlösliche Rückstand bestand aus:

4,00	Kieselerde
1,25	Thonerde
1,25	Eisenoxyd
0,75	Manganoxyd.

Die noch fehlenden 0,75 Gran bestanden, wie auch die Verbrennung einer gröſseren Menge dieser Substanz mit Kupferoxyd bestätigte, aus Kohle.

2) Schwarzer Dolomit aus der Gegend von Scheidama im Gouvernement Olonez. 100 Theile desselben enthielten:

2,75	in Salzsäure unauflöslichen Rückstand, aus Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kohle und einer Spur Mangan bestehend
53,5	kohlensauren Kalk
41,5	kohlensaure Talkerde
1,5	kohlensaures Eisen
99,25.	

3) Uebergang des schwarzen Dolomits in Talkschie-

fer aus dem Adolphskoi-Thale im Ural. Seine Bestandtheile waren:

4,00	schwarzer in Salzsäure unauflöslicher Rückstand, wie oben angeführt zusammengesetzt
3,50	kohlensaures Eisenoxydul
90,00	kohlensaurer Kalk
1,25	kohlensaure Talkerde
1,25	Wasser und Verlust
100,00.	

4) Uebergang des Kalklagers in Talkschiefer, aus dem Adolphskoi-Thale im Ural. Er bestand aus:

40,00	mit Quarzkörnchen, Kohle und Eisenoxyd gemengten Talkblättchen.
3,00	kohlensaurem Eisenoxydul
52,00	kohlensaurem Kalk
4,00	kohlensaurer Talkerde
1,00	Wasser und Verlust
100,00.	

5) Lager im Talkschiefer, aus dem Adolphskoi-Thale. Es enthielt:

1,5	in Salzsäure unauflöslichen Rückstand
97,0	kohlensauren Kalk
1,5	Spuren von Talkerde und Eisenoxyd
100,0.	

6) Trisilicat der Thonerde mit fein eingesprengtem Eisenkies, von Scheidama in Olonez. 100 Gran gaben, wenn man das gefundene Eisenoxyd als Eisenkies berechnet:

54,0	Kieselerde
20,0	Thonerde
4,0	kohlensauren Kalk
21,5	Eisenkies
99,5.	

Schliefslich mag hier noch die Ansicht des Hrn. Prof. Göbel über die Entstehung der Kohle und der Diamanten Erwähnung finden. Er hält dafür, dafs beide Substanzen durch Wirkung reducirender Stoffe, wie Magnesium, Calcium, Aluminium, Silicium, Eisen, aus der bei Bildung des schwarzen Dolomits unstreitig in grofser Menge vorhandenen Kohlensäure in hoher Temperatur ausgeschieden wurden.

XVII. *Note über ein Sublimat von Kieselerde; von Dr. Hefs in St. Petersburg.*

Im Verlauf des vorigen Jahres erhielt ich von Hrn. von Sobalefsky, der unter uns wegen seiner Arbeiten über das russische Platina so rühmlich bekannt ist, eine kleine Quantität eines weifsen, krystallinischen Stoffes, dessen Natur ihm problematisch schien. Hr. v. Sobalefsky hatte ähnliche Anflüge in den Gasableitungsröhren, der Retorten, die zum Auflösen des rohen Platina dienen, öfters bemerkt. Die unwägbare Quantität dieses Stoffes erlaubte mir nicht die Natur desselben auszumitteln. Vor einiger Zeit unterwarf ich käufliche Salzsäure einer Destillation aus einer Retorte von grünem Glase. Der Hals der Retorte bekleidete sich inwendig mit krystallinischen Blättern, die vollkommen durchsichtig waren, und die ich gleich für obengenannten problematischen Stoff erkannte. Diese Krystalle sind in Salzsäure ganz unlöslich; gewaschen und geglüht verändern sie ihr Aussehen nicht. — Ein Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron löst sie in der Glühhitze mit Aufbrausen. — Die so erhaltene Salzmasse löst sich leicht und vollkommen in Wasser auf. Die Auflösung mit reiner Salzsäure gesättigt und abgedampft, setzt Kieselerde als Gallerte ab. Die Krystalle verhalten sich vor dem Löth-

rohr durchaus wie reine Kieselerde, und geben mit Soda eine klare und farblose Glasperle. Diese Krystalle stellen feine, in die Länge gezogene Blätter dar, welche an beiden Enden an Breite abnehmen. Ihre Durchsichtigkeit ist vollkommen, man kann aber selbst mit dem Vergröfserungsglase keine deutliche Fläche erkennen, die an den Bergkrystall erinnern sollte.

Ich habe einige Versuche angestellt, um die Bildungsweise dieser Krystalle auszumitteln; es fand sich das Glas jedesmal angegriffen, und nach beendigter Destillation erhielt man immer eine Salzkruste, welche aus Chlorkalium, Chloreisen, Eisenoxyd und Kieselerde bestand. Beim Gebrauch eines harten, weifsen Glases zeigte sich diese Erscheinung nicht. Es scheint nicht unwahrscheinlich, dafs die Salzsäure, die die Kieselerde im reinen Zustande nicht angreift, sie auf ähnliche Weise zersetzt als das Kali, wenn beide mit einander verbunden sind. Die Kieselerde müfste dann im Augenblick, wo sie frei würde, durch die Salzsäure in Chlorkiesel verwandelt werden. Von diesem wissen wir, dafs er flüchtig ist, und durch Wasser in Salzsäure und Kieselerde zerlegt werde. Es ist natürlich anzunehmen, dafs die Wasserdämpfe, die mit der Salzsäure verbunden waren, im Stande sind, die Bildung der Krystalle dadurch zu bewerkstelligen, dafs die Zersetzung nicht so heftig vor sich ging, als wenn beide Stoffe in tropfbarflüssigem Zustande auf einander wirken.

XVIII. *Neue Methode, den Gehalt an Eisenoxyd und Eisenoxydul einer in Säuren löslichen Substanz zu bestimmen.*

(Aus dem Lehrbuche von Berzelius, Bd. 4. S. 757.)

Die abgewogene Probe löst man in Chlorwasserstoffsäure in einer Flasche auf, die luftdicht verschliefsbar ist, nachem man alle atmosphärische Luft durch Kohlensäure daraus ausgetrieben hat. Die Auflösung geschieht mit Hülfe von Wärme. Sie wird klar abgegossen, wenn etwas ungelöst bleibt, was sich nicht auflösen kann, und dieses schnell mit kochendheifsem und luftfreiem Wasser abgespült. Die sämmtliche Flüssigkeit bringt man in eine Flasche, welche gewogenes Pulver von metallischem Silber*) und gekochtes luftfreies Wasser enthält, womit man sie anfüllt und darauf sogleich verschliefst. Man digerirt sie bei nahe +100 unter öfterem Umschütteln, und dabei reducirt nun das Silber alles Eisenchlorür und bildet Chlorsilber. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, wozu bisweilen eine 24stündige Digestion erforderlich ist, giefst man dieselbe klar ab, nimmt das Silber auf das Filtrum, wäscht es aus, trocknet und wägt es. Was es nun mehr wiegt, ist aus dem Eisen aufgenommenes Chlor, und 44,26 Th. von demselben entsprechen 97,84 Th. in der Verbindung befindlichen Eisenoxyds. Was sie darüber an oxydirtem Eisen enthielt, ist nur Oxydul gewesen. — Auch durch Zusatz von Chlorgold-Kalium und Bestimmung der Menge des reducirten Goldes kann man den Oxydgehalt bestimmen. —

*) Das Silberpulver zu diesem Versuche erhält man am besten, wenn man auf geschmolzenes Chlorsilber saures Wasser giefst, und ein Stück Zink so lange darauf liegen läfst, bis alles Silber reducirt ist. Nach Hinwegnahme des Zinks spült man den Silberkuchen mit Salzsäure ab, zerreibt ihn zwischen den Fingern zu Mehl, kocht dieses mit Wasser aus, und trocknet es darauf, ohne es aber zum Glühen kommen zu lassen.

XIX. *Ueber eine Legirung aus Zinn und Eisen in festem Verhältniſs.*

Eine solche hat sich, nach Hrn. Lassaigne's Versuchen, in der chemischen Fabrik der HH. Buran Vater und Sohn, zu Charenton, am Boden der guſseisernen Retorten gebildet, in denen man täglich Spiegelfolie destillirt, um das Quecksilber daraus wieder zu gewinnen. Sie findet sich nach einiger Zeit unter dem geschmolzenen Zinn, als eine wenig schmelzbare Substanz, von teigiger Consistenz, sehr glänzendem metallischen Ansehen und strahligem Gefüge. Sie macht ungefähr 1 bis 2 Procent von dem Zinn aus, und ist wahrscheinlich durch den Contact des Zinns mit den dunkelrothglühenden Wänden der guſseisernen Retorte gebildet. Durch Ausgieſsen des flüssigen Zinns kann man sie vorläufig absondern. Vollständig geschieht es indeſs, nach Hrn. Lassaigne, entweder durch siedende Salzsäure, welche die Legirung als weniger löslich als das Zinn in Nadeln zurückläſst, oder durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure, welche die Legirung nicht angreift und das Zinn in Oxyd verwandelt, das dann durch Salzsäure gelöst werden kann.

So gereinigt stellt die Legirung kleine vierseitige, stark und wie Guſsstahl glänzende Nadeln von 5 bis 8 Millimet. Länge und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Millimet. Breite dar. An feuchter Luft verändern sie sich nicht. Ihr spec. Gewicht ist 8,733, bei +18° C. Sie sind spröde und schmelzen bei Weiſsglühhitze. In der Lichtflamme entzünden sie sich unter Funkeln und Umherwerfen sehr schöner weiſser Flitterchen, die einen Schweif weiſsen Dampfs in der Luft nach sich ziehen. Von Salzsäure wird sie in der Kälte nicht gelöst, in der Wärme aber unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Von Salpetersäure wird sie weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen. Von

nigswasser erleidet sie indeſs eine starke Einwirkung, l durch dieses Mittel wurde sie auch zerlegt. Sie fand h, bestehend aus 57,9 Eisen und 42,1 Zinn, entsprend der Formel $Fe^3 Sn$. (*Journ. de chim. méd. Ann.* . *p.* 609.)

:. *Nachtrag zu dem im vorhergehenden Hefte befindlichen Aufsatz über einige Eigenschaften der vom Licht auf das Gesichtsorgan hervorgebrachten Eindrücke.*

nter den Trugbildern, welche für das Auge aus der en Durchschneidung zweier sich rasch drehenden leuchten Linien entstehen, ist in dem genannten Aufsatze, 323., beispielshalber auch die *Focale* genannt, als diege Curve, welche sichtbar werde, wenn sich zwei ge- : Lichtlinien um zwei auf ihren Richtungen liegende kte drehen, in parallelen Ebenen, gleichem Sinne, und Geschwindigkeiten, die im Verhältnisse 1 : 2 stehen. es vielleicht nicht allen Lesern bekannt ist, welche ve mit dem obigen Namen gemeint sey, so wird ihnen e Zweifel eine kurze Nachricht hierüber nicht unwillmen seyn.

Man denke sich einen Kegel zweiten Grades von r durch seine Axe gelegten Ebene durchschnitten. Durchschnittsfläche wird von zwei sich in dem Scheinkt schneidenden Geraden begrenzt seyn. Durch d einen Punkt einer dieser Geraden sey eine Reihe Ebenen senkrecht gegen den genannten Schnitt ge- Eine jede dieser Ebenen schneidet den Kegel nach · Curve zweiten Grades, die im Allgemeinen zwei npunkte hat. Die Gesammtheit dieser Brennpunkte t eine ebene Curve, und diese ist es, welche man le, Curva focalis, *Brennpunktlinie* genannt hat.

Hr. Quetelet hat zuerst die Focale des geraden Kegels und einige ihrer merkwürdigsten Eigenschaften kennen gelehrt *). Nach ihm sind diese Curven von Hrn. Dandelin zum Gegenstand einer genaueren Untersuchung gemacht **); späterhin hat Hr. E. Külp sich besonders mit den Focalen des Cylinders beschäftigt ***), und endlich hat Hr. van Rees dieselben Betrachtungen auf jedweden Kegel zweiten Grades ausgedehnt †).

Es kann hier nicht der Ort seyn, diese Untersuchung ausführlich mitzutheilen, auch möchte es fast überflüssig seyn, da ein Jeder, der mit der Anwendung der Analyse auf die Geometrie etwas vertraut ist, sie sich selbst wird reproduciren können. Daher wird es genügen, die Gleichung der Focale anzugeben, die nach Hrn. v. Rees ist:

$$(ay-bx+2ab)(x^2+y^2)-c^2(ay+bx)=0.$$

Hierin sind x, y, z rechtwinkliche Coordinaten, und die beiden ersten liegen in der Ebene des genannten Schnitts, die Axe der x fällt mit der Axe des Kegels zusammen, und der Anfangspunkt mit dem Scheitel desselben. a ist die in jenem Schnitt liegende halbe Axe derjenigen Ellipse, deren Ebene die Kegelaxe senkrecht schneidet; c die andere, den z paralle halbe Axe dieser Ellipse; b endlich der Abstand des Mittelpunkts dieser Ellipse vom Scheitelpunkt des Kegels.

Unter den Eigenschaften der Focale des geraden Kegels verdient in physikalischer Hinsicht vielleicht die folgende am meisten Interesse. Die Focale ist der Ort der Punkte, wo ein Lichtpunkt auf einer Reihe concentrischer Kreise reflectirt erscheint, wenn das Auge sich aufserhalb der Geraden befindet, die vom Lichtpunkt zum gemeinschaftlichen Mittelpunkt der Kreise gezogen wird.

P.

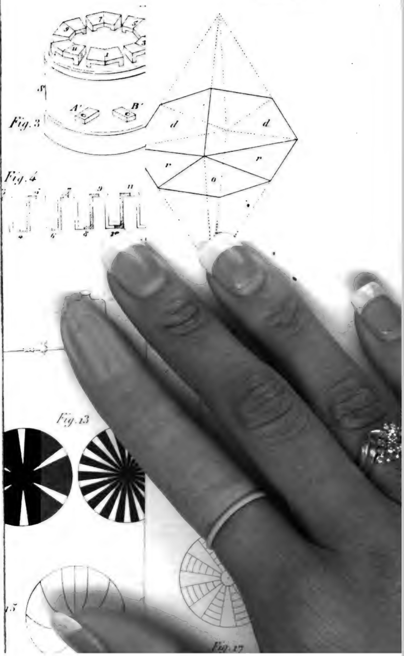
*) *Dissertatio de quibusdam locis geometricis, nec non de curva focali. Gand.* 1819.

**) *Mém. de l'Acad. de Bruxelles, Vol. II. p.* 169.

***) *Dissertatio mathematica de curva focali regulari quam scripsit* E. Külp. *Manhemii* 1823.

†) *Correspondence mathematique et physique, T. V. p.* 361. In demselben Bande dieser Zeitschrift findet man noch zwei andere hieher gehörige Untersuchungen von Hrn. Le François, in Brügge.

Taf. III



Digitized by Google

ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, ZWÖLFTES STÜCK.

I. *Ueber gleichzeitige Störungen der täglichen Veränderung der magnetischen Kraft und Abweichung; von H. W. Dove.*

Die zahlreichen Beobachtungen, welche wir seit der Entdeckung der täglichen Veränderungen der magnetischen Abweichung über dieselbe besitzen, wurden hauptsächlich in der Absicht angestellt, die Gesetzmäfsigkeit der Erscheinung für verschiedene Orte und Zeiten festzustellen.

Aus der Uebereinstimmung der Ergebnisse der neusten Untersuchungen mit den Resultaten früherer Beobachtungen kann man schliefsen, dafs diesem Zwecke bereits entsprochen worden ist. Die nächste uns gestellte Aufgabe wird daher nun, von dieser erwiesenen Gesetzmäfsigkeit ausgehend, die einzelnen Beobachtungen zu prüfen, um, wenn Anomalien sich finden, die Bedingungen aufzusuchen, welche sie erzeugt haben. Die Lösung dieser Aufgabe ist aber schwierig, weil wir es hier mit einer Erscheinung zu thun haben, welche wir in der Regel nicht in ihrer Totalität, von welcher wir vielmehr nur eine Seite beobachten. Denn für die Declination besitzen wir zwar vielfache Data, für die Intensität aber nur wenige, sie fehlen fast ganz für die Neigung.

In wiefern die Berücksichtigung aller Seiten der Erscheinung auch hier nothwendig ist, mufs sich durch gleichzeitige Beobachtungen jeder derselben ausmachen lassen. Die, welche ich hier mittheile, beziehen sich nur auf Abweichung und Intensität. Der Mangel eines Instruments verstattete nicht, zugleich die Neigung zu beobachten. Vielleicht wird sich später Gelegenheit finden, diese Lücke zu ergänzen.

Hr. Ries, welcher seit längerer Zeit sich mit Untersuchungen über die täglichen Aenderungen der magnetischen Intensität beschäftigt, war gern bereit, die Schwingungen seiner Nadel täglich zu derselben Zeit zu beobachten, wo ich im magnetischen Häuschen die Declination an der Gambey'schen Nadel bestimmte. Wir haben diese Beobachtungen 3 Monate lang fortgesetzt, jeder zur Zeit der Extreme, für die Intensität nämlich Morgens und Abends 9 Uhr, für die Abweichung Morgens 8 Uhr und Nachmittags 1 Uhr; um eine gleichzeitige Beobachtung zu erhalten, hat Hr. Ries aufserdem ebenfalls Morgens 8 Uhr beobachtet.

In der folgenden Tafel sind diese Beobachtungen enthalten. Die Declinationen sind Mittel aus den Ablesungen der Nonien beider Enden der Nadel, welche durch Einstellen der beweglichen Mikroskope auf den mittleren Strich der beiden Elfenbeinskalen erhalten wurden. Bei der festen Aufstellung des Instruments ist diefs ohne merkliche Erschütterung möglich. Die Zitterungen der Nadel sind jedesmal auf der Elfenbeinskale des Südendes vorher bestimmt worden, ehe die Schrauben berührt wurden. Die Temperatur im Häuschen und die Himmelsansicht wurde ebenfalls beobachtet. Was den Unterschied der Nonien betrifft, so ist dieser, nachdem er in den ersten 14 Tagen fast um $0^{mm},1$ zugenommen hatte, die Nadel war nämlich an einem neuen Faden aufgehängt worden, die übrige Zeit bis auf einige Hunderttheile eines Millimeters constant geblieben, ein Beweis des voll-

mmen unverrückten Standes des Instruments, da so
:ine Beobachtungsfehler bei der oft unruhigen Nadel,
r gröfsten Sorgfalt ungeachtet, nicht zu vermeiden sind.
versteht sich von selbst, dafs alles Eisen bei jeder
obachtung entfernt war.

Die Intensitätsbeobachtungen sind an einer horizon-
en Nadel im Zimmer auf die Art angestellt, wie sie
. Ries in diesen Annalen, Bd. 19. S. 173., beschrie-
ı hat, und auf die Temperatur von 15° R. reducirt.

Unter täglicher Oscillation verstehe ich:

die Declination den Unterschied zwischen 8 U. u. 1 U.
- Intensität*) - - - 9 - - 9 -

er mittlerer Declination und mittlerer Intensität die
ttel aus diesen Extremen.

Bei der Reduction der in Millimeter erhaltenen De-
iationsunterschiede auf Bogen ist 0° 0′ ein willkührli-
r Anfangspunkt $=21^{mm},00$. Die Zunahme der Zah-
bedeutet eine Abnahme der westlichen Abweichung
Nordendes.

*) Da es passender scheint, die tägliche Veränderung der Intensität, welche bei früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand als Unterschied der Morgen- und Abendbeobachtung angegeben worden ist, durch Quotienten aus denselben auszudrücken, so bemerke ich, dafs man diesen unmittelbar erhält, wenn man 1 zu den angegebenen Zahlen der zweiten Columne addirt, und bei der 4ten Stelle stehen bleibt. Erst in der 5ten Stelle weichen nämlich beide Ausdrücke von einander ab.

Zeit. 1830.	Tägliche Oscillation.		Mittel.		Morgens 8 Uhr.	
	Declination.	Intensität.	Declination.	Intensität.	Declination.	Intensität.
Sept. 2.	13' 28",4	0,00359	12' 31",9	1—0,011095	19' 16",2	1—0,013284
3.	16 33 ,6	0,00238	11 49 ,1	1—0,009945	20 5 ,9	1—0,011294
4.	11 40	0,00168	12 0 ,3	1—0,010297	17 50 ,4	1—0,010496
5.	12 25 ,2	0,00261	10 16 ,4	1—0,010463	16 24 ,6	1—0,011203
6.	12 52 ,3	—0,00177	11 33 ,2	1—0,008410	17 59 ,4	1—0,010400
7.	15 25 ,9	0,00227	10 48	1—0,010189	18 31 ,1	1—0,010325
8.	11 44 ,6	0,00447	11 40 ,2	1—0,012240	17 32 ,3	
9.	12 56 ,8	0,00415	9 42 ,6	1—0,011442	17 41 ,4	1—0,012803
10.	—	0,00367	—	1—0,010966	17 45 ,9	1—0,011357
11.	10 5 ,2	0,00286	8 25 ,8	1—0,011280	13 28 ,4	1—0,012145
12.	15 16 ,8	0,00388	11 19 ,7	1—0,010426	18 58 ,2	1—0,011203
13.	5 43 ,2	0,00168	5 47 ,7	1—0,011240	8 39 ,4	1—0,013031
14.	13 1 ,3	—0,00375	11 28 ,7	1—0,010928	17 59 ,4	1—0,012080
15.	4 44 ,5	0,00119	8 1 ,4	1—0,012923	10 23 ,3	
16.	5 43 ,2	0,00183	10 27 ,8	1—0,011240	12 34 ,2	1—0,013705
17.	2 10 ,9	0,00375	9 4 ,7	1—0,010206	10 14 ,2	1—0,011357
18.	1 34 ,8	0,00178	11 24 ,7	1—0,011691	12 11 ,7	1—0,010100
19.	7 31 ,6	0,00144	7 27 ,1	1—0,009870	11 12 ,9	1—0,010496
20.	15 21 ,4	0,00549	8 43 ,9	1—0,010937	16 24 ,6	1—0,011294
21.	9 56 ,2	0,00231	7 4 ,5	1—0,011350	12 2 ,6	1—0,011854
22.	4 53 ,5	0,00550	8 1 ,4	1—0,010470	10 32 ,3	

Digitized by Google

[illegible]		Declination.	Intensität.	Declination.	Intensität.	Declination.	Intensität.
Sept.	23.	15′ 34″,9	0,00080	13′ 51″,2	1—0,008433	14′ 13″,6	
	24.	7 54 ,2	0,00220	9 40 ,8	1—0,010372	13 37 ,5	1—0,010171
	25.	10 45 ,8	0,00116	7 26 ,9	1—0,011030	12 52 ,3	1—0,011716
	26.	10 23 ,3		6 55 ,5		12 7 ,1	1—0,010839
	27.	7 54 ,2	0,00399	8 46 ,6	1—0,011270	12 43 ,3	1—0,011674
	28.	6 32 ,9	0,00088	11 20 ,2	1—0,009318	14 36 ,2	1—0,009916
	29.	8 7 ,8		10 45 ,8		14 49 ,7	
	30.	8 3 ,2	0,00072	12 0 ,8	1—0,009713	16 2	
Oct.	1.	10 41 ,3	0,00113	11 3 ,9	1—0,010308	16 24 ,6	1—0,010076
	2.	11 53 ,6	0,00103	10 0 ,7	1—0,010670	15 57 ,7	1—0,010388
	3.	12 29 ,7	0,00152	10 14 ,2	1—0,010426	16 29 ,1	1—0,010388
	4.	12 2 ,6	0,00179	9 6 ,5	1—0,010213	15 7 ,8	1—0,011263
	5.	8 12 ,3	0,00154	6 7 ,6	1—0,012657	10 14 ,2	1—0,010860
	6.	7 58 ,7	0,00138	4 35 ,5	1—0,013049	8 34 ,9	
	7.	6 55 ,5	0,00287	9 47 ,1	1—0,012214	13 14 ,9	1—0,011095
	8.	10 50 ,4	0,00016	9 47 ,1	1—0,011737	15 12 ,3	1—0,012725
	9.	8 39 ,4	0,00332	8 37 ,6	1—0,010874	12 56 ,8	1—0,012287
	10.	4 12 ,9	0,00204	11 40	1—0,011735	13 46 ,5	1—0,013347
	11.	2 32 ,	0,00082	7 47 ,9	1—0,010984	9 6 ,5	1—0,011941
	12.	9 15 ,5	0,00124	9 58 ,9	1—0,010504	14 36 ,2	1—0,011673
	13.	14 40 ,7	0,00607	9 0 ,0	1—0,008558	16 20 ,1	

Zeit. 1830.	Tägliche Oscillation.		Mittel.		Morgens 8 Uhr.	
	Declination.	Intensität.	Declination.	Intensität.	Declination.	Intensität.
Oct. 14.	13′ 51″	0,00236	8′ 21″,3	1—0,009380	15′ 16″,8	1—0,006862
15.	13 23 ,9	0,00227	7 58 ,7	1—0,009191	14 40 ,7	1—0,010076
16.	8 39 ,4	0,00078	11 11 ,1	1—0,010183	15 34 ,9	1—0,008719
17.	14 9 ,1	0,00150	7 58 ,7	1—0,009664	15 3 ,3	1—0,009681
18.	8 12 ,3	0,00054	10 44	1—0,010223	14 49 ,7	1—0,010999
19.	10 45 ,8	0,00056	10 16 ,9	1—0,010157	15 39 ,4	1—0,011124
20.	10 27 ,8	0,00234	10 57 ,6	1—0,008525	15 25 ,9	—
21.	10 41 ,3	0,00241	11 12 ,9	1—0,010371	16 33 ,6	1—0,009884
22.	10 36 ,8	0,00148	11 20 ,2	1—0,009493	16 38 ,1	1—0,009379
23.	10 36 ,8	0,00218	5 50 ,4	1—0,010098	11 8 ,4	1—0,010116
24.	7 49 ,7	0,00028	10 36 ,8	1—0,008851	14 31 ,7	1—0;008737
25.	11 26 ,5	0,00052	9 20	1—0,008891	15 3 ,3	—
26.	—	0,00057	—	1—0,009145	—	1—0,009018
27.	—	0,00124	—	1—0,008916	—	—
28.	5 2 ,6	0,00079	11 56 ,3	1—0,008972	14 27 ,2	1—0,009272
29.	5 16 ,1	—0,00040	13 5 ,9	1—0,009897	15 43 ,9	1—0,009570
30.	7 36 ,1	0,00199	9 18 ,2	1—0,009533	13 5 ,9	1—0,009398
31.	0 0	—0,00013	5 7 ,1	1—0,013377	5 7 ,1	1—0,011673

Digitized by Google

Zeit. 1830.	Tägliche Oscillation.		Mittel.		Morgens 8 Uhr.	
	Declination.	Intensität.	Declination.	Intensität.	Declination.	Intensität.
Nov. 1.	3′ 23″,2	0,00028	12′ 59″,5	1—0,009836	14′ 40″,7	1—0,009292
2.	6 1 ,3	0,00111	9 51 ,6	1—0,012070	12 52 ,3	1—0,010978
3.	6 1 ,3	0,00148	10 18 ,7	1—0,010860	13 19 ,4	1—0,009511
4.	12 16 ,2	0,00162	7 7 ,2	1—0,009688	13 14 ,9	1—0,009159
5.	5 7 ,1	0,00115	7 40 ,7	1—0,011025	10 14 ,2	1—0,012408
6.	5 47 ,7	0,00219	10 59 ,4	1—0,010778	13 51	1—0,009511
7.	6 46 ,5	0,00158	10 54 ,9	1—0,010958	14 18 ,1	—
8.	7 31 ,6	0,00095	10 45 ,8	1—0,010159	14 31 ,7	1—0,010100
9.	9 15 ,5	0,00097	10 53 ,1	1—0,008772	15 30 ,4	1—0,009680
10.	15 21 ,4	0,00067	9 2	1—0,009657	16 42 ,7	1—0,010750
11.	9 24 ,5	0,00149	8 42 ,1	1—0,009850	13 23 ,9	1—0,009292
12.	— 0 54 ,2	0,00318	6 37 ,4	1—0,011788	6 10 ,3	1—0,011610
13.	2 24 ,5	0,00102	12 2 ,6	1—0,008842	13 14 ,9	1—0,009652
14.	2 51 ,6	0,00000	7 27 ,1	1—0,009951	8 52 ,9	1—0,010575
15.	6 19 ,4	0,00086	10 50 ,4	1—0,009344	14 0 ,1	1—0,009520
16.	—	0,00042	—	1—0,009044	14 45 ,2	1—0,008719
17.	5 47 ,7	—0,00010	11 11 ,1	1—0,008706	14 4 ,6	1—0,008124
18.	5 29 ,7	—0,00003	8 51 ,1	1—0,008512	14 36 ,2	1—0,008199

Zeit. 1830.	Tägliche Oscillation.		Mittel.		Morgens 8 Uhr.	
	Declination.	Intensität.	Declination.	Intensität.	Declination.	Intensität.
Nov. 19.	3′ 32″,2	—0,00118	11′ 20″,2	1—0,008206	13′ 51″	1—0,008199
20.	—	—	—	—	—	1—0,007757
21.	5 47 ,7	0,00054	12 14 ,2	1—0,009344	15 7 ,8	1—0,009838
22.	2 15 ,2	0,00107	12 2 ,6	1—0,008975	13 10 ,4	1—0,009415
23.	4 58 ,1	0,00115	11 22	1—0,009376	13 51 ,1	1—0,008975
24.	3 36 ,8	0,00088	12 2 ,6	1—0,008992	13 55 ,5	—
25.	2 51 ,6	0,00088	11 40	1—0,008780	13 5 ,9	—
26.	4 21 ,9	—0,00072	9 24 ,5	1—0,010390	11 35 ,5	1—0,009492
27.	1 48 ,4	—0,00033	9 51 ,6	1—0,010303	10 45 ,8	1—0,010717
28.	0 0	0,00088	9 51 ,6	1—0,010293	9 51 ,6	1—0,011156
29.	0 0	0,00170	13 14 ,9	1—0,011803	13 14 ,9	1—0,011267
30.	—	—0,00046	—	1—0,010803	—	1—0,010637

Betrachten wir zunächst die Declination, so finden wir:

	Anzahl d. Tage.	Tägliche Veränderung.	Mittlere Abweichung.
September	28	9′ 56″	9′ 57″
October	29	9 16	9 25
November	27	5 11	10 37
Herbst	84	8′ 10″	9′ 59″.

Die tägliche Veränderung nahm also zuerst langsam, dann sehr rasch ab.

Die westliche Abweichung war im October gröfser, als im September und November.

Da es möglich wäre, dafs die Unterschiede der Gröfse der täglichen Veränderung und der mittleren Abweichung durch eine Verrückung der Extreme innerhalb der täglichen Periode entstanden wären, so mögen aus den stündlichen, während des Herbstes hier angestellten Beobachtungen die absoluten Extreme neben den Unterschieden zwischen 8 und 1 Uhr hier eine Stelle finden:

		Absol. Untersch.	8 — 1.
September	23	16′	15′ 35″
	24	10 7″	7 54
November	5	7 12	5 7
	6	5 55	5 48

Die nahe Uebereinstimmung der ersten und letzten Beobachtung scheint nicht zu jener Annahme zu berechtigen.

Betrachten wir nun näher die einzelnen Beobachtungen, so finden wir, dafs Veränderungen der Gröfse der täglichen Oscillationen in der Regel nicht auf einen Tag beschränkt sind, sondern eine längere Zeit dauern, und zwar so:

dafs einer auffallend kleinen Oscillation in der Regel eine auffallend grofse vorangeht und ihr folgt.

Beispiele davon sind:

Sept. 12. — 14.] 15′17″ . 5′43″ . 13′1″
- 14. — 20.] 13′1″ . 4′45″ . 5′43″ . 2′11″ . 1′35 . 7′32″ . 15′21″
- 20. — 23.] 15′21″ . 9′56″ . 4′54″ . 15′35″
Oct. 8. — 13.] 10′50″ . 8′39″ . 4′13″ . 2′32″ . 9′16″ . 14′41″
Oct. 30. — Nov. 4.] 7′36″ . 0′0″ . 3′23″ . 6′1″ . 6′1″ . 12′16″
Nov. 10. — 15.] 15′21″ . 9′25″ . — 0′54″ . 2′25″ . 2′52″ . 6′19″.

Nur eine einzige Ausnahme findet sich hier von einer continuirlichen Abnahme und Zunahme nach dem Minimum der Veränderung hin.

Unter den 84 Beobachtungstagen waren 3, an welchen der Stand der Nadel um 1 Uhr derselbe war, als um 8 Uhr Morgens, nämlich:

31. October, 28. 29. November;

und 1 Tag, wo die Nadel um 1 Uhr eine geringere westliche Abweichung zeigte, als Morgens 8 Uhr, nämlich der 12. November.

Aehnliche störende Ursachen müssen am 17. und 18. September, und am 11. October stattgefunden haben.

Was die Zitterungen betrifft, so bemerke ich, dafs ich 60 Mal die Nadel vollkommen ruhig fand. Die gröfsten Schwingungen sah ich an den folgenden Tagen, ohne dafs ich mir einer äufseren Störung bewufst bin.

September	17.	Uhr 8	8′	35″
-	21.	- 8	8	8
October	17.	- 8	15	21
November	13.	- 1	8	8
-	15.	- 8	14	54

Vergleichen wir nun mit den Aenderungen der Declination die gleichzeitigen der horizontalen Componente der Intensität, so finden wir ein so häufiges Zusammentreffen der Störungen, dafs ein Zusammenhang derselben unverkennbar ist. Einige Tage, wo die Aenderungen von einem Tage zum andern besonders auffallend waren, will ich aus der Tafel herausheben:

		Declination.	Intensität.
Septemb.	12.	15' 17"	0,00388
	13.	5 43	0,00168
	14.	13 1	0,00375
	15.	4 45	+0,00119
Septemb.	19.	7' 32"	0,00144
	20.	15 22	0,00549
October	11.	2' 32"	0,00082
	12.	9 16	0,00124
	13.	14 41	0,00607
October	30.	7' 36"	0,00199
	31.	0 0	—0,00013

An diesen Tagen geschahen die Störungen in demselben Sinne, eine Vergrößerung der täglichen Aenderung der Declination fiel mit einer analogen Vergrößerung der täglichen Aenderung der Intensität zusammen. Es finden sich aber unter den Beobachtungen einige sehr auffallende Beispiele von Tagen, an welchen, während die Declinationsänderung auffallend klein war, die Intensitätsänderung sehr bedeutend sich zeigte. Zum Beispiel:

		Declination.	Intensität.
Septemb.	22.	4' 54"	0,00550
	23.	15 35	0,00080
Novemb.	10.	15' 22"	0,00067
	11.	9 25	0,00149
	12.	— 0 54	0,00318

Die letzten Tage des November sind eine fortlaufende Reihe von Störungen, die sich unmittelbar an einander anschließen, so daß die einzelnen nicht mit einander verglichen werden können.

Aus den bisherigen Untersuchungen scheint hervorzugehen, daß ein Zusammenhang der Störungen in den täglichen Aenderungen der Intensität und Declination nicht zu verkennen ist, die Natur desselben wird sich aber nur durch gleichzeitige Neigungsbeobachtungen ermitteln lassen.

II. *Beiträge zur Kenntnifs einiger Manganverbindungen;*
von Rudolph Brandes.

Das Mangan gehört zwar zu den schon seit längeren Zeiten kekannten Metallen, indessen sind unsere positiven Kenntnisse auch selbst über mehrere seiner gewöhnlichsien Verbindungen nicht ohne bedeutende Lücken. Dieses sowohl, als die interessanten neuen Arbeiten über dieses Metall durch die HH. Bachmann in Wien und Turner in London, haben mich bewogen, nachfolgende Arbeiten bekannt zu machen, deren Versuche zum Theil schon früher angestellt worden sind, zum Theil aber auch erst jetzt beendet wurden.

Erster Theil.
I. Schwefelsaures Manganoxydul.

1) Analyse des schwefelsauren Manganoxyduls.

Das schwefelsaure Manganoxydul ist von John einer Analyse unterworfen worden, wonach die Bestandtheile dieses Salzes zu

Manganoxydul	31,00
Schwefelsäure	33,66
Wasser	35,34
	100

angegeben werden. John erhielt von 150 Gran des Salzes 148,5 schwefelsauren Baryt, die, nach dem von Berzelius festgestellten Verhältnisse, 33,9 Schwefelsäure auf 100 des Salzes geben würden. Den Manganoxydulgehalt des Salzes hat John aus dem bei 20° R. getrockneten kohlensauren Oxydule berechnet, was wohl keine so

scharfe Bestimmung zuläfst, als die Verwandlung des Carbonates in Manganoxydul-Oxyd. Das Fehlende ist für den Wassergehalt berechnet worden *).

Ueber den Wassergehalt des schwefelsauren Manganoxyduls sind von Mitscherlich Versuche angestellt worden. Diese weichen von John's Bestimmungen ab, indem Mitscherlich den Wassergehalt zu 38,46 Procent, nach neueren Versuchen aber zu 32 Proc. angiebt.

Von Pfaff wurden zwei verschiedene schwefelsaure Manganoxydulsalze beschrieben **), von denen das eine in vollkommen weifsen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen mit schiefer Abstumpfung, das andere in mehr rhomboidalen, rosenfarbigen Krystallen erschien. Pfaff hat beide Salze analysirt. Das weifse Salz enthielt:

Manganoxydul	43,34
Schwefelsäure	28,66
Wasser	28,00
	100.

Das rosenfarbige Salz bestand aus:

Manganoxydul	24
Schwefelsäure	32
Wasser	34
	100.

Das Verhältnifs der Säure zum Oxydule ist in beiden Salzen verschieden, und beide weichen auch von dem Verhältnifs ab, welches John angiebt. Es ist indessen zu bemerken, dafs die Schwefelsäure in dem rosenfarbigen Salze, nach Pfaff, der von John gefundenen absoluten Menge gleich kömmt, in dem Verhältnifs der Base zu der Säure finden aber bedeutende Abweichungen statt.

*) John's chem. Schriften, Bd. III. S. 143.

**) Schweigger-Seidel's Journal, Bd. LIII. S. 121.

Was die Farbe des schwefelsauren Manganoxyduls betrifft, so wird gewöhnlich angegeben, dafs dasselbe eine blasse Rosenfarbe besitze; auch Bucholz bemerkt in seinen Beiträgen, dafs dieses Salz stets röthlich gefärbt sey. Trommsdorff erinnert indessen schon 1803, dafs dieses Salz nicht nothwendig röthlich gefärbt sey, indem die Farbe blofs von dem Grade der Oxydation abhänge, da völlig reines kohlensaures Manganoxydul bei seiner Auflösung in Schwefelsäure stets eine farblose Auflösung gebe, aus welcher das Salz in weifsen ungefärbten Krystallen anschiefse *). Brandenburg giebt zwar zu, dafs die röthliche Farbe dieses Salzes im Allgemeinen einem gröfseren Sauerstoffgehalte zuzuschreiben sey, dafs aber zugleich ein Rückhalt von Kupfer aus dem Mangansuperoxyde daran Antheil haben könne **). Bachmann wendet aber mit Recht hiergegen ein, dafs reines, farbloses schwefelsaures Manganoxydul durch Kupfervitriol-Zusatz nicht roth, sondern bläulich werde, und dafs ein röthlich gefärbtes schwefelsaures Manganoxydul, welches zufällig Kupfer enthält, von diesem befreit werden könne durch Schwefelwasserstoffgas, ohne dafs es dabei seine röthliche Farbe verliere ***). Auch Frommherz erhielt das schwefelsaure Manganoxydul in vollkommen wasserhellen, ungefärbten, geschobenen, vierseitigen Tafeln, und leitet die röthliche Färbung von schwefelsaurem Manganoxydul-Oxyd her †). Nicht minder hat Hünefeld gezeigt, dafs das reine schwefelsaure Manganoxydul vollkommen durchsichtige, weifse Krystalle liefert ††).

Bei mehrmaligen Darstellungen des schwefelsauren

*) Trommsdorff's Journal, Bd. X. 2. Heft S. 48.

**) Schweigger's Journal, Bd. XIV. S. 346.

***) Bachmann's chemische Abhandlung über das Mangan, S. 62.

†) Schweigger's Journal, Bd. XLIV. S. 333.

††) Schweigger-Seidels Journal, Bd. LIII. S. 121.

langanoxyduls habe ich dasselbe theils in blafsrosenro-
ıen Krystallen erhalten, genau so wie Bucholz das-
ılbe beschreibt, theils in wasserhellen, durchsichtigen
rystallen. Letztere habe ich vorzüglich erhalten durch
ımittelbare Einwirkung von Schwefelsäure auf Mangan-
ıperoxyd, und Erhitzen und nachheriges Auflösen der
alzmasse und Krystallisiren; erstere nach Befolgung der
Iethode von Bachmann, durch Glühen des Superoxy-
es mit Kohle und Oel, und Behandeln dieser Masse
it Schwefelsäure u. s. w. Beide Salze waren völlig
ei von Kupfer- wie von Eisenverbindungen. Beide
abe ich einer Analyse unterworfen, um zu sehen, ob
ieselben in ihrer Zusammensetzung eine wesentliche Ab-
veichung zeigen, und namentlich, ob sie den von Pfaff
ngeführten Verhältnissen zum Theil entsprechen würden.
he ich zu diesen Versuchen übergehe, will ich noch
emerken, dafs auch Turner die Zusammensetzung des
chwefelsauren Salzes, und zwar auf synthetischem Wege
estimmt hat, in wasserleerem Zustande, zu:

Manganoxydul	47,39
Schwefelsäure	52,61
	100.

A. Analyse des farblosen oder weifsen Salzes.

a) 100 Gran des schwefelsauren Manganoxyduls wurden im Wasserdampfbade erhitzt, bis sie keinen merklichen Gewichtsverlust mehr erlitten. Es blieb ein Rückstand von 69 Gran, mithin waren 31 Gr. verloren. Ich setzte das Salz im Platintiegel allmälig einer stärkeren Hitze aus, wodurch es noch 1,5 Gran an Gewicht abnahm; der ganze Verlust stieg also auf 32,5 Gr. Das Salz war undurchsichtig geworden, sah aber völlig weifs aus.

Der Versuch wurde wiederholt, indem ich 25 Gran des Salzes in einem Porcellantiegel über der Weingeistlampe erhitzte. Es entstand ein schwaches Knistern, an einzelnen Stellen ein fast unmerkliches Aufschwellen, ohne

dafs jedoch das Salz begann in seinem Krystallwasser zu fliefsen; es wurde weifs, opak, zuletzt undurchsichtig und als es diese gleichförmige Beschaffenheit angenommen hatte, betrug der Gewichtsverlust 8,1 Gran =32,4 Procent. Als ich dieses Salz auf's Neue stärker erhitzte, so nahm es noch 1,65 Gran ab =6,6 Procent. Lackmuspapier, welches über den Tiegel gehalten wurde, zeigte sich aber deutlich geröthet, und das Salz selbst war an den Stellen, die mit dem Boden des Tiegels in Berührung waren, ziegelroth gefärbt.

Bei einem dritten Versuche erhitzte ich 100 Gran des Salzes in einem mäfsig erwärmten Sandbade, bis bei der stattgefundenen Temperatur kein fernerer Gewichtsverlust sich mehr zeigte. In diesem Versuche betrug letzterer 32,7 Gran.

b) 100 Gran des weifsen Salzes wurden in Wasser aufgelöst, und die Auflösung wurde mit Chlorbaryum zersetzt. Der Niederschlag betrug, ausgewaschen und geglüht, 99,6 Gran, welche 34,168 Procent Schwefelsäure ergeben, nach dem Verhältnifs berechnet, dafs im schwefelsauren Baryt 34,305 Procent Schwefelsäure enthalten sind. Bei einem zweiten Versuche wurden von 50 Gran des Salzes 49,39 Gran schwefelsaures Baryt erhalten, welches auf 100 Salz 98,78 Gran =33,876 Procent Schwefelsäure ausmacht. Bei einem dritten Versuche wurden aus 100 Gran schwefelsauren Manganoxydul 99,8 Gran schwefelsaures Baryt erhalten, welche 34,235 Procent Schwefelsäure anzeigen.

Nach den vorstehenden Daten würde das schwefelsaure Manganoxydul enthalten:

	I.	II.	III.	Mittel.
Schwefelsäure	34,305	33,876	34,235	34,139
Wasser	32,500	32,400	32,700	32,533

Rechnen wir das Fehlende für Manganoxydul, so würden sich ergeben 33,328 Procent.

c)

c) Um die Menge des Manganoxyduls aber durch einen directen Versuch zu bestimmen, wurden 50 Gran des Salzes in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt. Der erhaltene ausgesüfste und wohl getrocknete Niederschlag wog 26,5 Gran; derselbe wurde in einem Porcellantiegelchen so lange geglühet, bis sein Gewicht unveränderlich blieb. Er brannte sich erst dunkelschwarz und erschien darauf dunkelzimmtbraun. Das Gewicht des erhaltenen rothen Oxydes betrug 16,75 Gr. Wenn nun, nach Turner, 100 des rothen Oxydes 92,951 Oxydul entsprechen, so sind für die erhaltenen 16,75 Gran 15,569 Gr. Oxydul zu berechnen, =31,138 Proc.

Es sind also in dem Salze gefunden worden:

Manganoxydul	31,138
Schwefelsäure	34,139
Wasser	32,533
	97,810.

Nach dieser Analyse würde das wasserfreie schwefelsaure Manganoxydul zusammengesetzt seyn aus:

Manganoxydul	47,701
Schwefelsäure	52,299
	100.

Dieses stimmt sehr nahe mit den Verhältnissen überein, welche Turner gefunden hat. Dafs bei der Bestimmung des Wassergehaltes dieses Salzes einige besondere Schwierigkeiten stattfinden, und durch ein anhaltendes Glühen eine geringe Menge des Salzes zersetzt werden kann, zeigen die oben angeführten Versuche. Ich werde aber bei dem folgenden Salze auf einen Umstand zurückkommen, durch welchen sich ergiebt, dafs die Krystalle mechanisch Wasser eingeschlossen enthalten können. Da nun das Manganoxydul und die Schwefelsäure mit möglichster Genauigkeit bestimmt wurden, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs bei einer so einfachen Analyse

2,2 Procent als Versuchsfehler stattfinden könnten, und dafs es angemessen ist, diese 2,2 Procent noch dem Wassergehalte mit zuzurechnen, oder, wie John, den Wassergehalt durch Abziehen der gefundenen Mengen von Schwefelsäure und Manganoxydul von der bestimmten Quantität des Salzes zu berechnen. Hiernach würden wir erhalten:

Manganoxydul	31,138
Schwefelsäure	34,139
Wasser	34,723
	100.

Diese Untersuchung stimmt nun sehr mit den von John erhaltenen Resultaten, auch rücksichtlich des Wassergehaltes, überein.

B. Analyse des röthlichen Salzes.

a) 100 Gran dieses Salzes im Wasserdampfbade eine geraume Zeit lang erhitzt, verloren 28 Gran; hierauf wurde das Salz noch einige Minuten über der Weingeistflamme erhitzt, wodurch der Verlust desselben auf 37,5 Gran stieg. Durch Erhitzen auf einem ziemlich erwärmten Sandbade verloren 100 Gran des Salzes 30 Gr. und durch nachheriges Glühen im Porcellantiegel noch 8 Gran, so dafs der Verlust im Ganzen 38 Gran betrug. 25 Gran des Salzes wurden in einem Porcellantiegelchen über der Weingeistflamme so lange erhitzt, bis sich kein Knistern mehr zeigte; der Verlust betrug 8,2 Gran, mithin 32,8 Procent. Bei fernerem stärkeren Erhitzen nahm das Salz noch so viel ab, dafs der ganze Verlust 9,5 Gran betrug, mithin 38 Procent. Bei dem stärkeren Erhitzen war jedesmal etwas Schwefelsäure verloren, denn das Salz löste sich nicht völlig mehr im Wasser auf, und war am Boden des Tiegels jedesmal ziegelroth. Als 100 Gran des Salzes in einem Platintiegel nur mäfsig anhaltend erhitzt wurden, betrug der Verlust 34

Gran, und das Salz löste sich jetzt vollkommen in Wasser auf.

b) Eine Auflösung von 100 Gran des röthlichen Salzes gab durch Chlorbaryum 101,4 Gran schwefelsauren Baryt, in einem zweiten Versuche 100,4 Gran, wodurch 34,785 und 34,442 Procent, im Mittel 34,613 Procent Schwefelsäure angezeigt werden.

c) Eine Auflösung von 50 Gran dieses Mangansalzes wurde mit kohlensaurem Natron gefällt. Es wurden dadurch erhalten 26 Gran lufttrocknes kohlensaures Manganoxydul, welches so lange geglüht wurde, bis das Gewicht des Rückstandes constant blieb. Das erhaltene rothe Oxyd betrug 17 Gran =15,802 Gran Oxydul, mithin 31,604 Procent.

Rücksichtlich des Wassergehaltes läfst auf dieses Salz dasselbe sich anwenden, was ich bei dem vorigen bemerkte. Die Bestandtheile würden sich für dasselbe ergeben in 100:

Manganoxydul	31,604
Schwefelsäure	34,613
Wasser	33,783
	100.

Das wasserleere Salz würde hiernach enthalten:

Manganoxydul	47,73
Schwefelsäure	52,27
	100.

Die Verhältnisse der Säure zum Oxyde stimmen auch bei diesem Salze sehr nahe mit den von Turner gefundenen Verhältnissen überein.

Ich glaube aus den vorstehenden Analysen schliefsen zu können, dafs das farblose und das röthliche schwefelsaure Manganoxydul wesentlich identisch sind, und dafs die Färbung des letzteren Salzes nur von einem geringen Antheile rothen Oxydes herrührt.

Es leidet keine Frage, dafs beide Salze aus gleichen Atomen Base bestehen. Legen wir die von Berzelius gemachten neuen Bestimmungen zum Grunde *), wonach die Schwefelsäure 501,165, das Manganoxydul 455,787, so ergeben sich für das wasserleere Salz:

Manganoxydul	455,787	47,639
Schwefelsäure	501,165	52,371
	956,952	100.

Bei der Bestimmung des Manganoxyduls haben wir, wie oben bemerkt, die Versuche Turner's über das rothe Oxyd zum Grunde gelegt. Nehmen wir aber die von Berzelius für das Mangan festgesetzte Atomenzahl an, so ergiebt sich, dafs das rothe Oxyd, $\dot{M} + \dddot{M}$, oder als $2\dot{M} + \ddot{M}$ angesehen, aus 72,74 Metall und 27,26 Oxygen oder aus 93,17 Oxydul und 6,83 Sauerstoff bestehen mufs; die bei dem farblosen Salze erhaltenen 33,5 Gran rothes Oxyd würden dann 31,212 Oxydul entsprechen, und die bei dem röthlichen Salze erhaltenen 34 Procent rothes Oxyd würden 31,678 Procent Oxydul ergeben. Hiernach sind die beiden untersuchten Salze zusammengesetzt, im wasserleeren Zustande, aus:

	A.	*B.*
Manganoxydul	47,759	47,771
Schwefelsäure	52,241	52,229
	100.	100.

Die Resultate dieser Analysen stimmen sehr scharf mit dem berechneten Resultat überein, welchem die Bestimmungen der Atomgewichte des Mangans von Berzelius zum Grunde liegen, noch mehr als mit denen von Turner erhaltenen es der Fall ist.

Was den Wassergehalt des schwefelsauren Manganoxyduls betrifft, so ergeben die Analysen 2 bis 3 Proc. Wasser mehr, als nach der Voraussetzung, dafs der Wasser-

*) Poggendorff's Annalen, Bd. XIV. S. 566 [Nach den neusten

ehalt 4 At. betrage, darin sich finden müfsten. Nichts esto weniger bin ich der Meinung, dafs diese Ansicht, ieses Salz enthalte 4 Atome Wasser, vollkommen richig ist, und dafs der Ueberschufs, welchen die Analyse n Wasser ergiebt, davon abzuleiten seyn dürfte, dafs wischen den Lamellen der Krystalle geringe Antheile Vasser mechanisch eingeschlossen sind, woher auch das Knistern beim Erhitzen der Krystalle entstehen mag. In er That, als ich 100 Gran der Krystalle, so wie ich olche zur Analyse genommen hatte, zwischen Josephpapier tark prefste, so wurde dieses etwas feucht, und die Krytalle hatten einen Verlust von 1,5 Proc. erlitten. Der Vassergehalt, welcher demnach eigentlich als Krystallvasser zu berechnen ist, verringert sich dadurch bis auf 2,5 Procent. Dieses Resultat beweist, dafs das Salz 4 Atome Wasser enthält. Hiernach erhalten wir, mit Zugrundlegung der Analyse *A.*, rücksichtlich der Säure und Base:

			Theorie.		Versuch.
Manganoxydul	1	Atom	455,787	32,488	32,237
Schwefelsäure	1	-	501,165	35,512	35,263
Wasser	4	-	450,301	32,000	32,500
	1	Atom	1407,253	100	100.

Die Zusammensetzung dieses Mangansalzes dürfte sonach als wohlbestimmt anzusehen seyn. Die angestellten Versuche zeigen zugleich, dafs die von John gegebene Analyse sehr genau ist, und der gröfsere Wassergehalt, welchen dieselbe giebt, ist durch die vorstehende Darlegung hinlänglich erörtert. Die Salze, welche Pfaff analysirt hat, zeigen indefs eine ganz andere Zusammensetzung.

Obige analysirte Salze waren im Sommer 1829 dargestellt.

von Berzelius selbst angestellten Versuchen ist das Atomgewicht des Manganoxyduls etwas kleiner, nämlich: 445,9 (a. a. O. Bd. XVIII. S. 74.). *P.*]

2) Opakes schwefelsaures Manganoxydul.

Am Boden des Gefäfses, in welchem das farblose schwefelsaure Manganoxydul sich gebildet hatte, bemerkte ich weifse, undurchsichtige, ein krystallinisch körniges Gefüge habende Salzrinden; auch unter den Krystallmassen selbst befanden sich ähnliche Salzrinden, welche sich leicht von denselben ablösen liefsen. Dieses Salz erregte meine Aufmerksamkeit. Ich zersetzte dasselbe zwischen Papier, um es von aller anhängenden Salzflüssigkeit zu befreien, und vermied absichtlich, dasselbe mit Wasser zu behandeln. Dieses Salz reagirte schwach sauer; aber ein Tropfen einer verdünnten kohlensauren Natronlösung reichte schon hin, einen bleibenden Niederschlag darin zu bewirken.

a) 50 Gran dieser Salzrinden wurden im Porcellantiegel geglüht. Sie verloren dadurch 12,75 Gran. Es liefs sich deutlich wahrnehmen, dafs während des Glühens etwas Schwefelsäure mit fortgerissen wurde. Ich liefs das Salz noch eine halbe Stunde lang über der Weingeistflamme glühen; es nahm indessen nur noch 0,6 Gran ab. An mehreren Stellen war es ziegelroth geworden; löste sich in Wasser nicht vollkommen mehr auf, sondern setzte einen geringen rothen Satz ab, über welchem die Flüssigkeit wasserhell sich aufhellte.

b) 50 Gran des Salzes mit Chlorbaryum gefällt, gaben 38,712 Procent Schwefelsäure zu erkennen.

c) 50 Gran des Salzes mit kohlensaurem Natron gefällt, gaben einen Niederschlag, der 34,75 Proc. Manganoxydul anzeigte.

Hiernach besteht dieses Salz aus:

Manganoxydul	34,750
Schwefelsäure	38,712
Wasser	26,100
	99,562.

Es ist ersichtlich, dafs dieses Salz, rücksichtlich de

Verhältnisse der Säure und Base mit dem neutralen Salze übereinstimmt, dafs es aber durch einen anderen Wassergehalt wesentlich davon sich unterscheidet, und darin dem einen Salze sich nähert, welches Pfaff untersucht hat; die Verhältnisse der Säure und Base aber, welche Pfaff angiebt, weichen gänzlich ab. Der Wassergehalt in unserem Salze dürfte mit dem Verhältnisse von 3 Atomen Wasser auf 1 Atom Salz übereinkommen. Legen wir dieses Verhältnifs zum Grunde, so finden wir:

Manganoxydul	1	Atom	455,787	35,212
Schwefelsäure	1	-	501,165	38,718
Wasser	3	-	337,440	26,070
			1294,392	100.

Mit diesem Resultat der Theorie stimmt das des Versuches wesentlich überein, und wenn im letzteren im Verhältnifs der Säure zum Manganoxydul 0,46 Manganoxydul weniger erhalten wurden, so liegt dieses hauptsächlich darin, dafs dem untersuchten Salze noch eine geringe Menge freier Säure anklebte.

Da ich in L. Gmelin's vortrefflichem Handbuche der Chemie dieses Salz nicht aufgeführt fand, so glaubte ich bereits ein noch unbekanntes Hydrat des Manganoxydulsulfates gefunden zu haben. Berzelius bemerkt indessen in seinem Lehrbuche der Chemie, Bd. II. S. 710: »Unter schnellem Einkochen der Auflösung wird das Salz als ein weifses Pulver niedergeschlagen.« Dieses Pulver ist ohne Zweifel das hier untersuchte Salz mit 3 Atomen Wasser. In Fechner's Ausgabe der Thénard'schen Chemie, Bd. III. S. 182., findet sich dieselbe Bemerkung von Berzelius, und ferner eine Angabe von Thomson, dafs dieses Salz gegen 3 Atome Wasser auf 1 At. Salz enthalte, und in Wasser schwer auflöslich sey. Die erste Angabe über den Wassergehalt dieses Salzes haben die vorstehenden Versuche vollkommen bestätigt, was aber die Schwerlöslichkeit dieses Salzes betrifft, so kann ich

damit nicht übereinstimmen. Auch scheint es mir unwahrscheinlich; denn wenn dieses Salz mit hinreichender Menge Wasser in Berührung kömmt, so wird es bald in das Salz mit 4 Atomen Wasser übergehen, welches viel auflöslicher ist, als selbst die vorhandenen Angaben darüber aussagen, wie ich weiter unten zeigen werde. Indessen ist das Salz mit 3 Atomen Wasser eine wohl bestimmte Hydratstufe des schwefelsauren Manganoxyduls, die, wie ich später anführen werde, auch unter anderen Verhältnissen sich bilden kann.

3) Schwefelsaures Manganoxydul mit mehr als 4 Atomen Wasser.

Bei der Darstellung von schwefelsaurem Manganoxydul nach der Bachmann'schen Methode, erhielt ich, als die Lauge im Winter bei einer mittleren Temperatur von +3 bis 4° R. dem Krystallisiren überlassen wurde, ein Salz von nur wenig röthlich gefärbten durchsichtigen Krystallen, in mehr rhomboïdalen Formen. Ungeachtet dieses Salz mehrere Wochen zwischen öfter gewechseltem Papier gelegen hatte, fühlte es sich immer noch etwas feucht an, wenn es kurze Zeit in der Hand gehalten wurde. Das äufsere Ansehen dieses Salzes veranlafste mich, dasselbe auf seinen Wassergehalt zu prüfen.

a) 50 Gran dieses Salzes wurden im Porcellantiegelchen über der Weingeistlampe erhitzt. Schon nach kurzer Zeit flofs dieses Salz vollkommen in seinem Krystallwasser. Dieses Verhalten deutete auf einen gröfseren Wassergehalt, als bei dem Salze mit 4 Atomen Wasser; denn dieses Salz knistert zwar etwas beim Erhitzen, aber es fliefst nicht in seinem Krystallwasser. Nach und nach wurde es trocken, knisterte stark und wurde zuletzt fast rein weifs und undurchsichtig. Der Verlust betrug 22,5 Gran = 45 Procent. Wenn dieses Salz 7 Atome Wasser enthält, so würde dasselbe zusammengesetzt seyn wie folgt:

Schwefelsaures Manganoxydul	1 At.	956,952	54,975
Wasser	7 -	787,360	45,025
	1 At.	1744,312	100.

b) Da dieses Salz rücksichtlich des Wassergehaltes sehr mit dem übereinstimmt, welches Pfaff untersucht hat, in diesem Salze aber, nach Pfaff, die Verhältnisse der Säure sehr abweichen von dem Verhältnifs von 1 At. Säure zu 1 At. Base, so hielt ich es nicht für überflüssig, dieses Salz zu analysiren. Eine Auflösung von 100 Gran des Salzes wurde mit kohlensaurem Natron gefällt. Der entstandene Niederschlag wog 40,5 Gran. Durch scharfes Glühen gab dieses Manganoxydul-Carbonat 28,5 Gran Oxydul-Oxyd =26,753 Oxydul. Eine andere Auflösung von 100 Gran des Salzes wurde mit Chlorbaryum gefällt. Es entstanden dadurch 80,25 Gran Schwerspath, die 28,338 Gran Schwefelsäure anzeigen. Diese Verhältnisse weichen von den von Pfaff gefundenen merklich ab, und stimmen vielmehr mit dem des neutralen Manganoxydulsulfates überein, welches folgende Zusammenstellung zeigt:

	Theorie.		Versuch.
Manganoxydul	1 Atom	26,222	26,753
Schwefelsäure	1 -	28,753	28,338
Wasser	7 -	45,025	45,000
	1 Atom	100	100,191.

Wenn das Salz mit 7 Atomen Wasser in einer Temperatur von 6 bis 8° R. zwischen Papier geprefst wird, so verliert es nach und nach gegen 3 Procent Wasser und wird farblos, so dafs der Stich in's Rosenfarbene fast völlig verschwindet. Stellt man dasselbe Salz der Einwirkung der Luft blofs, in einer Temperatur von 7 bis 9° R., so verliert es nach einigen Tagen gegen 4,9 Procent Wasser, dann aber verliert es in dieser Temperatur nicht merklich mehr. Dieses scheint dafür zu

sprechen, dafs sich in diesem Fall ein Salz mit 6 Atomen Wasser bildet. Ein solches würde bestehen aus:

Schwefelsaurem Manganoxydul	1 At.	956,952	58,645
Wasser	6 -	674,880	41,355
		1631,832	100.

Der oben bemerkte Gewichtsverlust von 4,9 Procent, welchen das Salz mit 7 Atomen Wasser in der angezeigten Temperatur erleidet, würde ergeben 42,138 Procent Wasser.

Wenn das Salz, welches bis dahin vom Wasser befreit worden ist, ferner einer Temperatur von 10 bis 12° R. ausgesetzt wird, so verwittert es, wird völlig opak, und nach 8 bis 10 Tagen beträgt der Gewichtsverlust gegen 16 Proc. Die weitere Abnahme erfolgt nun langsamer und steigt endlich auf 18,6 Procent. Dieses würde geben für das rückständige Salz:

Schwefelsaures Manganoxydul	67,58
Wasser	32,42
	100.

Das Salz verliert demnach so viel Wasser in der bemerkten Temperatur, bis es das Salz mit 4 Atomen Wasser darstellt. Es bildet dann eine völlig weifse Masse von einem verwitterten Ansehen.

Da aus den vorstehenden Versuchen sich ergiebt, dafs das schwefelsaure Mangan je nach den Temperaturen, die bei seiner Bildung wirken, verschiedene Hydrate giebt, so versuchte ich noch, ein Salz in einer noch niedrigeren Temperatur darzustellen, als die vorigen. Es wurde demnach eine concentrirte Auflösung des Salzes in eine Temper. gestellt, die fast stets 1 bis 3° unter 0° R. war. Nach einigen Wochen hatten sich in der Auflösung kleine rhomboïdale Tafeln gebildet; prismatische Formen zeigten sich nicht dabei. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und in derselben kalten Temperatur das kry-

stallisirte Salz auf feines Löschpapier gelegt, bis dieses nicht mehr genäfst wurde. Zwischen den Fingern zerflossen die Krystalle nach kurzer Zeit; sie waren völlig durchsichtig und besafsen ein eisartiges glänzendes Ansehen.

Von diesem Salze wurden 100 Gran in einem Porcellantiegelchen erhitzt, das Salz kam bald in Flufs, knisterte sehr stark und verhielt sich in der Wärme genau wie das Salz mit 7 Atomen Wasser. Der Gewichtsverlust betrug 45,69 Gran. Es hatte sich also in der bemerkten Temperatur dasselbe Salz mit 7 Atomen Wasser gebildet, womit der Wassergehalt genau übereinstimmt, und es war kein Salzhydrat mit mehr Wasser entstanden, wie ich anfangs zu vermuthen geneigt war.

4) Verhalten des geglühten schwefelsauren Manganoxyduls an der Luft.

100 Gran krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul wurden im Wasserdampfbade 2 Stunden lang erhitzt. Sie hatten dadurch 29,5 Gran abgenommen. Nach fernerem zweistündigen Erhitzen betrug der Verlust im Ganzen 31 Gran; durch darauf eingeleitetes vorsichtiges Glühen stieg der Verlust auf 32,7 Gran. Das Salz wurde hierauf in einer Platinschale lose bedeckt, der Einwirkung der Luft blofs gestellt. Nach zwei Stunden hatte sich das Gewicht desselben durch Anziehen von Feuchtigkeit um 2 Gran vermehrt, am folgenden Tage wiederum um 2 Gran, am dritten Tage auf's Neue um 2,5 Gran; nach mehreren Tagen endlich betrug die ganze Menge des absorbirten Wassers 21,7 Gran, indem die ganze Gewichtsmenge des Salzes 89 Gran wog. Jetzt nahm das Gewicht auch nach mehreren Wochen nicht mehr zu.

Das Salz, welches zu diesem Versuche diente, war das röthliche Salz, worin wir 66,217 Procent wasserleeres Salz fanden. Der ganze Wassergehalt desselben betrug also jetzt $89 - 66{,}217 = 22{,}783$ Gran.

Es scheint hiernach, dafs das wasserleere Salz an der Luft zum gröfsten Theil seinen Gehalt an Krystallwasser wieder anzieht; aber nicht völlig, sondern nur in so weit, dafs es zu dem Salze mit 3 Atomen Wasser wird. Berechnen wir die 66,217 wasserleeres Salz mit den absorbirten 22,783 Wasser nach dem Verhältnifs des Wassergehaltes des Salzes mit 3 Atomen Wasser, so erhalten wir:

Schwefelsaures Manganoxydul	73,281
Wasser	26,719
	100.

Dieses Verhältnifs stimmt zu nahe mit der Zusammensetzung des analysirten opaken Salzes überein, als dafs über die aufgestellte Ansicht noch ein Zweifel obwalten könnte. Dieser Versuch beweist ferner, dafs diese Hydratstufe eine wohl bestimmte sey. Hiefür sprechen auch noch folgende Versuche:

a) 25 Gran krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul mit 4 Atomen Wasser wurden auf ein Uhrgläschen neben einer Schale mit rectificirter Schwefelsäure unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht. Die Luftentziehung wurde nicht bis zur äufsersten Grenze getrieben. Nach einigen Tagen hatten die Krystalle ihre Durchsichtigkeit gänzlich verloren und waren milchweifs, opak. Sie hatten nach dieser Zeit nur 1 Gran an Gewicht abgenommen. Auf's Neue der Einwirkung des Vacuums ausgesetzt, stieg der Verlust, als das Schälchen nach 6 Tagen wieder gewogen wurde, auf 2,5 Gran, folglich auf 10 Procent. Bei Wiederholung eines Versuches, wo statt der Schwefelsäure Chlorcalcium als absorbirendes Mittel für das Wasser gebraucht wurde, wurde dasselbe Resultat erhalten. Unter diesen Umständen war also die Wasserentziehung nur so weit gegangen, dafs sie nahe mit der Absorptionsgrenze des wasserleeren Salzes für Wasserdunst übereinstimmt, indem wir in letztbe-

nerktem Falle 89 Salz erhielten, und in diesem Versu-
:he mit dem Vacuo das wasserhaltige auf 90 Procent
educirten. Man kann daher annehmen, daſs auch in
liesem Falle das Salz mit 3 Atomen Wasser sich bildet.

) Schwefelsaures Mangan mit 4 Atomen Wasser und Alkohol.

a) Ueber einen Theil des Mangansalzes wurde ab-
oluter Alkohol geschüttet, und 8 Tage, unter häufigem
Jmschütteln, damit in Berührung gelassen. Ein Theil
ler Krystalle war durch das Schütteln zu einem opaken
Pulver zerfallen, die Krystalle waren von Auſsen eben-
alls matt geworden, im Innern waren sie unverändert.
Das Alkohol wurde abgegossen, das Salz zwischen Pa-
ier gepreſst und kurze Zeit an die Luft gelegt, um den
ioch anhängenden Alkohol zu entfernen. In der Mei-
iung, daſs der Alkohol dem Salze vielleicht Krystallwas-
er entzogen haben könne, nahm ich 25 Gran des zu
Pulver zerfallenen Salzes, welches dem Alkokol die meiste
Berührung dargeboten hatte, und lieſs diese glühen. Der
Verlust betrug 8,25 Gran; bei stärkerem Glühen wurde
ler Verlust noch um 0,3 Gran vermehrt, das Salz war
iber am Boden roth geworden.

Denselben Versuch wiederholte ich mit 25 Gran der
ganzen Krystalle; diese gaben einen Verlust von 8,2 Gr.

Das Salz knisterte etwas beim Erhitzen, kam aber
nicht in Fluſs, und die aufsteigenden Dämpfe rochen nicht
m Mindesten nach Alkohol.

Der Alkohol entzieht unter den obigen Verhältnis-
sen, wo die Temperatur im Durchschnitt 10° R. betrug,
dem Salze mithin nichts von seinem Krystallwasser.

b) Um bestimmt zu erfahren, ob das schwefelsaure
Manganoxydul in Alkohol auflöslich sey oder nicht, wurde
der im vorigen Versuch von dem Salze getrennte Alko-
hol einer Destillation unterworfen, und die letzten An-
theile der Flüssigkeit in einem Uhrgläschen verdunstet.

Es blieb aber keine Spur eines Salzrückstandes zurück. Unter den obigen Verhältnissen ist also das schwefelsaure Mangan in Alkohol unlöslich.

c) Es wurde jetzt ein Theil des Mangansalzes mit 4 Atomen Wasser mit absolutem Alkohol eine Viertelstunde lang gekocht. Der Alkohol wurde abgegossen, das Salz war durch und durch opak geworden. Es wurde gepreſst, und als es von anhängender Feuchtigkeit befreit worden war, wurden 50 Gran desselben geglüht. Der Verlust betrug 13,25 Gran. Dieses opake Salz bestand demnach aus:

Schwefelsaurem Manganoxydul	73,5
Wasser	26,5
	100.

Dieser Versuch zeigt, daſs der absolute Alkohol in höheren Temperaturen dem Salze ein Atom Wasser entzieht, und es zu dem opaken Salze mit 3 Atomen zurückführt.

Schwefelsaures Manganoxydul mit 4 Atomen Wasser und Aether.

Absoluten Aether lieſs ich mehrere Tage mit dem Salze unter öfteren Umschütteln in Berührung. Das Salz zeigte keine Veränderung, es war nicht opak geworden, sondern hatte seine Durchsichtigkeit völlig behalten. 25 Gr. des vom Aether befreiten Salzes wurden erhitzt. Der Verlust betrug 8,6 Gran. Es hatte demnach das Salz seinen völligen Wassergehalt behalten. Auch hatte der Aether nichts von dem Salze aufgelöst, denn er hinterlieſs nach dem Verdunsten keinen Rückstand.

Schwefelsaures Manganoxydul mit 4 Atomen Wasser und Terpentinöl.

Ein Theil des Salzes wurde mit Terpentinöl zum Sieden erhitzt. Als das Oel kochte, sank das Salz zu-

sammen, wurde compact, opak und hart. Das abgegossene Oel hinterliefs nach Verdunsten keinen Salzrückstand. Das Salz wurde ausgeprefst und geglüht; 20 Gr. verloren dabei 5,25 Gran =26,25 Procent Wasser. Es hatte sich also das Salz mit 3 Atomen Wasser gebildet.

Schwefelsaures Manganoxydul mit 4 Atomen Wasser und Wasser.

In den Lehrbüchern der Chemie wird gewöhnlich angegeben, dafs dieses Salz $2\frac{1}{2}$ Theile kaltes Wasser zur Auflösung erfordere. Nicht nur um dieses zu prüfen, sondern auch um zu versuchen, wie ein Salz mit diesem Wassergehalte in höheren Temperaturen sich verhalte, hielt ich es für angemessen, diese Verhältnisse einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

a) Einen Theil des Salzes liefs ich in Berührung mit Wasser unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen. Die hell abgegossene Flüssigkeit war durchsichtig, dicklich von Syrupsconsistenz und hatte eine Temperatur von 5° R. 135 Gran dieser Auflösung liefs ich in einer Platinschale verdunsten und den trocknen Rückstand ausglühen. Es hinterblieben 43 Gran wasserleeres Salz. Hiernach sind in der Auflösung bei 5° R. 32 Procent wasserleeres Salz enthalten. Der Versuch wurde mit einer neuen Auflösung auf gleiche Weise wiederholt. 112 Gran dieser Auflösung gaben 40 Gran wasserleeres Salz =33,1 Procent. Ich mufs bemerken, dafs man beim Erhitzen der Auflösung sehr behutsam verfahren mufs; denn wenn das Salz anfängt trocken zu werden, so knistert es sehr bei starkem Erhitzen, und springt in Stükken weg.

Eine concentrirte Auflösung des Salzes, die beim Kochen noch unaufgelöstes Salz enthielt, liefs ich erkalten bis zu 5° R. Von der hellen Auflösung, die von dem ungelösten Salze abgegossen worden war, wurden 231 Gran verdunstet und der Rückstand geglüht. Die-

ser betrug 81 Gran = 35 Procent. Bei einer nochmaligen Wiederholung des Versuchs gaben 122 Gran der Auflösung 26 Gran wasserleeres Salz = 36,1 Procent. Nehmen wir an, dafs dieser letztere Versuch als der richtigste anzusehen sey, weil die meiste Menge Salz darin aufgelöst wurde, so finden wir für die gesättigte Auflösung von 5° R.:

Salz krystallisirt	53,1	1,000	1,132
Wasser	46,9	0,883	1,000
	100	1,883	2,132.

Um die Richtigkeit dieses, von den früheren Angaben über die Auflöslichkeit dieses Salzes so bedeutend abweichenden Resultats nochmals zu controlliren, gab ich in ein Probirgläschen 80 Gran Wasser und 90 Gr. Salz. Nach einiger Zeit hatte sich letzteres völlig aufgelöst, ich gab nun nach und nach Salz in einzelnen Granen nach. Es lösten sich auf diese Weise noch 8 Gran auf. Jetzt war die Flüssigkeit gesätttigt, denn selbst nach 8 Tagen nahm sie nichts mehr auf. Es waren hier also in 80 Gran Wasser 98 Gran krystallisirtes Salz aufgelöst worden. Dieses würde 55 Procent krystallisirtes Salz für die Auflösung von 5° R. geben. Da aber das krystallisirte Salz oft 1 bis 2 Procent Wasser mechanisch eingeschlossen hält, so bin ich geneigter, das vorige Resultat als das der Wahrheit am nächsten kommende und dieses mehr als ein bestätigendes zu betrachten.

b) Eine bei 5° R. gesättigte Auflösung des Salzes erhitzte ich und setzte nach und nach noch Salz hinzu. Das Ganze fand sich in einem weitmündigen Glase, und in die Flüssigkeit tauchte ein Thermometer mit einer auf das Glas eingeätzten Skale. Die Auflösung war durchsichtig, bei 74° R. aber begann sie von ihrer Durchsichtigkeit zu verlieren, bei 75° bildeten sich auf der Oberfläche Salzrinden, die ganze Flüssigkeit begann sich zu trüben, bei 78° war der Boden mit Salzrinden bedeckt, bei 80°

war

war die ganze Flüssigkeit dick, trübe, gallertartig. Sie erreichte eine Temperatur von 81,7° R., wo der Siedepunkt constant blieb. Ich liefs die Flüssigkeit, die gegen 2000 Gran des Salzes enthalten mochte, mit hineingestelltem Thermometer erkalten. Sie hellte sich nach und nach wieder auf, die Salzrinden verschwanden, und als die Temperatur auf 17° R. gesunken war, hatte das ausgeschiedene Salz völlig sich wieder aufgelöst.

Wenn die Flüssigkeit lange erhitzt wurde, so dafs ein merklicher Theil Wasser verdunstete, so verlor sie beim Erkalten zwar einen grofsen Theil ihrer trüben Beschaffenheit, wurde aber auch bei 5° R. nicht völlig klar, und am Boden schieden sich nach und nach kleine Krystalle aus.

Wurde eine völlig klare Auflösung, die bei 5° R. ganz gesättigt war, in einem Glase mit enger Mündung bis zum Sieden erhitzt, so trübte sie sich, und wurde endlich ganz weifs und undurchsichtig. Stellt man sie jetzt zum Erkalten hin, so wird sie nach und nach völlig wieder klar.

Es ergiebt sich also deutlich, dafs das Salz in der Siedhitze schwerer auflöslich ist, als in der Kälte, und zu denen mithin gehört, deren in der Kälte gesättigte Auflösungen in der Siedhitze gerinnen.

Um zu versuchen, wie viel die Menge des sich ausscheidenden Salzes betrage, gab ich in ein Gläschen mit engem Halse eine bei 5° R. gesättigte Auflösung. Das Gewicht derselben betrug 460 Gr. Als sie bis zum Sieden erhitzt worden war, und dieses einige Minuten gedauert hatte, schlugen sich in der Flüssigkeit kleine krystallinische Salzkörner nieder, die nach und nach Salzrinden bildeten. Die Ausscheidung konnte nicht von Verdunstung des Wassers herrühren, denn während der ganzen Dauer des Erhitzens waren nur 1,2 Gran Wasser verdunstet. Ich gofs die heifse Flüssigkeit von dem Salze ab. Letzteres wog 5 Gran. Während der kurzen Zeit

des Siedens, einige Minuten, scheidet sich also etwas mehr als 1 Procent des Salzes aus. Erhitzt man länger, so wird die Abscheidung beträchtlicher.

Ich hielt es für angemessen, zu untersuchen, ob das Salz, welches auf diese Weise durch Kochen sich ausscheidet, rücksichtlich seines Wassergehaltes Veränderungen zeige. Es war aber schwierig, dieses Salz in einiger Menge zu erhalten. Auf dem Filter erkältete die Flüssigkeit sich zu schnell; es löste sich fast Alles wieder auf, und die Auflösung war auch so dickflüssig, dafs sie kaum sich filtriren liefs. Setzte man den Filtrirapparat in eine Atmosphäre von Wasserdampf oder in ein heifses Wasserbad, so wurde auch kein genügendes Resultat erhalten. Ich verfuhr daher so, dafs ich die kochende trübe Flüssigkeit von den sich gesenkt habenden Salzrinden abgofs, diese schnell auf warmes Papier brachte, und zwischen oft erneueten Lagen prefste. Die Masse wurde aber dessen ungeachtet so weich beim Abkühlen, dafs der gröfste Theil sich in's Papier sog, und jedesmal nur einige Grane festes Salz zurückblieben; so dafs ich diese Procedur oft wiederholen mufste, ehe ich eine zum Versuch hinreichende Menge des Salzes erhielt. Das so erhaltene Salz war weifs, hart, knisterte beim Erhitzen etwas, wurde weich, zerflofs aber nicht. 30 Gran verloren durch Erhitzen 9,7 Gran =32,33 Procent. Das Salz hatte sich also wieder als Salz mit 4 Atomen Wasser ausgeschieden. Es folgt also, dafs wenn dieses Salz aus einer heifsen Auflösung sich abscheidet, wo es also mit einer überflüssigen Menge Wasser noch in Berührung, es unverändert seinen Wassergehalt wieder aufnimmt. Wir werden weiter unten sehen, dafs bei dem Salze mit 7 Atomen Wasser, wenn dieses durch Erhitzen in seinem Krystallwasser zum Schmelzen gebracht worden ist, andere Verhältnisse eintreten, indem alsdann ein Salz mit 2 Atomen Wasser sich ausscheidet.

Eine concentrirte Auflösung des Salzes liefs ich eine

ziemliche Zeit kochen in einem weitmündigen Glase, so dafs nicht alles ausgeschiedene Salz beim Erkalten sich wieder auflösen konnte. Das Unaufgelöste setzte sich in dicken Rinden zusammen, und bildete endlich eine undurchsichtige, schneeweifse, sehr harte Masse von dichtem Gefüge. Ungeachtet dieses Ansehens war auch dieses Salz das mit 4 Atomen Wasser, denn 31 Gran desselben verloren durch Glühen 9,5 Gran =30,8 Procent.

Um die Auflöslichkeit des Salzes bei andern Temperaturgraden zu bestimmen, erhitzte ich eine ziemliche Menge Salz mit Wasser, bis die trübe gewordene Auflösung 81,5° R. Temperatur zeigte. An eine Filtration dieser Auflösung liefs sich nicht denken, ohne dafs die Temperaturveränderung auf ihren Gehalt einen bedeutenden Einflufs ausgeübt hätte. Ich zog es daher vor, nachdem sich die entstandenen Salzrinden abgesetzt hatten, einen Theil der nun weniger trüben Auflösung auszugiefsen in ein tarirtes und erwärmtes Platinschälchen, und nun tropfenweise mittelst eines Tropftrichters heifses Wasser in einzelnen Tropfen unter Umrühren zufallen zu lassen, bis eine klare Flüssigkeit entstanden war. Es waren hierzu auf fast 200 Gran der Auflösung kaum 8 bis 9 Tropfen nöthig, so dafs hierdurch jedenfalls kein bedeutender Fehler entstehen konnte, und das Resultat sicherer ausfallen mufste, als ohne dieses Verfahren. Die Temperatur nahm während des Absetzens und Ausgiefsens der Auflösung aber um 0,5° R. ab, so dafs sie nur noch 81° betrug.

Auf diese Weise erhielt ich von einer Auflösung, die 206 Gran wog, 66 Gran wasserleeres Salz =32,04 Procent, in einem anderen Versuche 34 Procent, und als ich die trübe Auflösung, ohne den bemerkten Wasserzusatz verdunstete, nachdem aber so viel wie möglich die entstandenen Salzrinden sich abgelagert hatten, von einer Auflösung, die 96 Gran betrug, 35 Gran wasserleeres Salz =36,6 Procent. Es ist klar, dafs dieser Versuch

nicht in Betracht kommen kann, er zeigt indeſs, daſs die die Auflösung trübenden Theile, die sich beim Kochen der Auflösung abscheiden, nicht sehr bedeutend sind. Nehmen wir das Mittel aus den beiden ersten Versuchen als richtig an, daſs die kochende Auflösung 32,04 und 34 Procent enthält, so erhalten wir 33,02 Procent als Mittel. Der Versuch, wo 34 Procent gefunden wurden, stimmt auch einigermaſsen mit dem Versuch überein, wo die Auflösung von 5° R., die 36,1 Procent wasserleeres Salz enthält, nach sehr kurzem Erhitzen schon fast 1,25 Procent Salz fallen lieſs, und danach eine Auflösung zurücklieſs, die 34,75 Procent wasserleeres Salz noch enthalten muſste. Die Auflösung von 81° R. ist also zusammengesetzt aus:

Krystallisirt. Salz	48,4	1,00	0,93
Wasser . . .	51,6	1,07	1,00
	100	2,07	1,93.

Ich lieſs die Flüssigkeit erkalten, bis sie eine Temperatur von 60° erreicht hatte. Diese Auflösung gab 40,1 Proc. wasserleeres Salz. Hiernach enthält die Auflösung von 60° R.

Krystallisirtes Salz	59	1,00	1,44
Wasser	41	0,69	1,00
	100	1,69	1,44.

Als die Auflösung bis zu 30° R. erkaltet war, lieſs ich 102 Gr. derselben verdunsten. Diese Auflösung war völlig durchsichtig und frei von trübendem Stoff, der theils sich wieder aufgelöst, theils zu Boden gesenkt hatte. Nach Verdunsten der Flüssigkeit und Ausglühen des Rückstandes blieben 70 Gran wasserleeres Salz zurück = 40,7 Procent. Die Auflösung von 30° R. enthält sonach:

Krystallisirtes Salz	59,9	1,00	1,49
Wasser	40,1	0,67	1,00
	100	1,67	2,49.

Die Auflösung von 30° hat also fast dieselben Verhältnisse, wie die Auflösung von 60°.

Als die Temperatur der Auflösung bis zu 15° R. herabgesunken war, gab sie 37,5 Procent wasserleeres Salz. Dieses giebt:

Krystallisirtes Salz	55	1,00	1,22
Wasser	45	0,82	1,00
	100	1,82	2,22.

Endlich prüfte ich noch den Gehalt der Auflösung von 8° R., und fand darin 38 Procent wasserleeres Salz. Dieses würde ergeben:

Krystallisirtes Salz	56	1,00	123
Wasser	44	0,79	100
	100	1,79	123.

Es erfordert sonach:

1	Salz	bei	5°	R.	0,883	Wasser
1	-	-	8	-	0,790	-
1	-	-	15	-	0,820	-
1	-	-	30	-	0,670	-
1	-	-	60	-	0,690	-
1	-	-	81	-	1,070	-

Es dürfte aus diesen Resultaten der Schlufs sich ergeben, dafs das Salz von 8 bis 15° R. in seiner Auflöslichkeit sich ziemlich gleich bleibe, von 30 bis 60° nimmt die Auflöslichkeit zu, dann aber nimmt sie merklich ab, und in der löslichen Temperatur, in der Siedhitze, ist das Salz am schwerlöslichsten. Es ist dieses gewifs eine interessante Erscheinung. Beim schwefelsauren Eisenoxydule habe ich ähnliche Verhältnisse gefunden, dieses Salz nimmt bis zu 70° R. an Auflöslichkeit zu, und darauf wieder ab; aber dessen ungeachtet ist es bei 80° R. viel auflöslicher, als bei 12° R. *). Die Differenz der Auf-

*) Archiv des Apothekervereins im nördlichen Teutschland, Bd. VII. S. 88.

löslichkeit des schwefelsauren Manganoxyduls von 5° bis zu 81° ist überhaupt nur sehr gering.

Die früheren Angaben über die Löslichkeit dieses Salzes bedürfen demnach eine bedeutende Berichtigung, da dasselbe so leichtlöslich ist, dafs es bei mittlerer Temperatur nicht einmal sein gleiches Gewicht Wasser erfordert.

Verhalten des schwefelsauren Mangans mit 7 Atomen Wasser in der Wärme.

Etwas dieses Salzes wurde in einer Platinschale über der Weingeistlampe erhitzt. Schon bei 10° R. wurde das Salz weich; bei 15° wurde es zum Theil dickflüssig; bei 20° R. war es eine breiartige weifse Masse; bei 30° zeigten sich einzelne durchscheinende Stellen, und die Masse wurde dünnflüssiger, ohne dafs indefs eine völlige Auflösung des Salzes im Krystallwasser entstand, vielmehr erhielt sich dieser opake dickflüssige Zustand der Masse selbst bis zu 60° und endlich bis zum Kochen, wo sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Salzrinden anlegten. Die warme dickflüssige Masse gofs ich auf Papier und prefste sie schnell aus. Auf diese Weise wurde ein harter, fester, schneeweifser Körper erhalten. Da ich schon nach dem äufsern Ansehn und dem ganzen Verhalten des Salzes beim Erhitzen schliefsen konnte, dafs sich ein anderes Hydrat des Salzes gebildet haben müsse, so liefs ich, um dieses durch einen Versuch zu prüfen, 50 Gr. des festen Körpers glühen. Es entstand dadurch ein Verlust von 10,5 Gran = 21 Procent. Mithin bestand dieses Salz aus:

Schwefelsaurem Manganoxydul	79
Wasser	21
	100.

Es läfst sich denken, dafs dieses Salz eine Verbindung mit 2 Atomen Wasser ist, nämlich:

Schwefelsaures Manganoxydul	1 At.	956,952	19,1
Wasser	2 -	224,960	80,9
	1 At.	1181,912	100.

Die Analyse des Salzes ergiebt zwar einen etwas gröfseren Wassergehalt, indessen rührt derselbe höchst wahrscheinlich von noch mechanisch beigemengten Salztheilchen mit mehr Wassergehalte her.

Das schwefelsaure Mangan mit 7 Atomen Wasser bietet also hier sehr merkwürdige Verhältnisse dar, wenn es für sich erhitzt wird, Verhältnisse, die denen analog sind, welche das schwefelsaure Natron mit seinem Krystallwasser zeigt, wenn es höheren Temperaturen ausgesetzt wird, und die ich bereits früher ausführlich untersucht habe *). Nach den Resultaten des vorstehenden Versuchs zerfällt das schwefelsaure Manganoxydul mit 7 Atomen Wasser demnach in der Wärme in ein Salz mit 2 Atomen Wasser, und tritt 5 Atome Wasser an den übrigen Theil des Salzes ab, welches eine Auflösung dieses Theils bewirkt, in welchem das Salz mit 2 Atomen Wasser sich nicht mehr auflösen kann, wegen Mangel an Wasser, und daher den undurchsichtigen Zustand der Auflösung bewirkt.

Das Verhalten des Salzes beim Erhitzen zeigt ferner, dafs dasselbe mit 6 Atomen Wasser nur bei Temperaturen von 5 bis 8° R. noch bestehen kann, indem es bei 10° R. schon weich wird, und Wasser ausgiebt, in welchem sich ein Theil des Salzes auflöst.

Verhalten des schwefelsauren Salzes mit 6 und 7 Atomen Wasser gegen absoluten Alkohol und Bildung eines Salzes mit 5 Atomen Wasser.

Ich übergofs einen Theil des Salzes mit absolutem Alkohol, und liefs dieses unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen. Das Salz verlor nach kurzer Zeit seine

*) Archiv des Apothekervereins im nördlichen Teutschland, Bd. VII. S. 151. 1824.

Durchsichtigkeit, wurde ganz opak und weiſs. Schon dieses deutete auf eine Veränderung des Wassergehaltes. Der Alkohol wurde abgegossen, das Salz zwischen Papier gepreſst, und alsdann wurden 50 Gran desselben geglühet. Das Salz wurde anfangs zwar etwas weich, kam aber gar nicht in Fluſs, zischte merklich und hatte endlich 19 Gran an Gewicht verloren. Dieses Salz bestand demnach aus:

Schwefelsaurem Manganoxydul	62
Wasser	38
	100.

Es ist ersichtlich, daſs dieses Salz eine Verbindung von 1 Atom Salz mit 5 Atomen Wasser darstellt. Eine solche Verbindung würde bestehen aus:

Schwefelsaurem Manganoxydul	1 At.	956,952	62,98
Wasser	5 -	562,400	37,02
	3 At.	1519,352	100.

Ohne Zweifel hat Mitscherlich früher dieses selbige Salz untersucht, indem er früher 38,16 Procent Krystallwasser fand, und wahrscheinlich krystallisirt dieses Salz auch von selbst bei geeigneten Temperaturen, und kann auf den gröſseren Wassergehalt Einfluſs haben, den das Salz mit 4 Atomen Wasser bei der Analyse mehr gab, und den ich von mechanisch beigemengten Wasser dort ableitete.

b) Einen Theil des Salzes mit 7 Atomen Wasser übergoſs ich mit absolutem Alkohol und erhitzte das Ganze mit der Weingeistlampe, während ein Thermometer in die Flüssigkeit tauchte. Bei 12° R. wurde das Salz weich, aber nicht mehr flüssig, als wenn es für sich erhitzt wird; wahrscheinlich weil es schnell dem Alkohol den dazu nöthigen Theil Wasser abgiebt. Bei fernerem Erhitzen bis zu 15° wurde es wieder härter, weiſs, opak, und bei 20° war es fast gänzlich zu einem feinen Krystallmehl

zerfallen. Ich liefs das Ganze erkalten, gofs den Weingeist ab und prefste das Salz aus; es stellte ein weifses körniges Pulver dar. 50 Gr. dieses Salzes liefs ich ausglühen, und fand, dafs sie genau 16 Gr. verloren, mithin 32 Procent. Es ist klar, dafs sich unter diesen Verhältnissen das Salz mit 4 At. Wasser gebildet hatte.

c) Um zu sehen, ob dieses Salz in der Kälte seinen dem Alkohol abgetretenen Wassergehalt wieder anzöge, liefs ich ein Theil desselben mit dem wieder aufgegossenen zuvor davon getrennten Alkohol vier Tage lang in Berührung, entfernte alsdann den Alkohol wieder und brachte das Salz zwischen Papier. 50 Gr. des von der Feuchtigkeit befreiten Salzes wurden geglühet, sie verloren 15,8 Gr. =31,6 Proc. Wasser. Dieses ergiebt; dafs das Salz dem Alkohol das abgetretene Wasser nicht wieder entzogen hatte.

d) Um zu versuchen, ob das Salz mit 7 At. Wasser unter Mitwirkung von Alkohol bei einer höheren Temperatur zu einer noch niedrigeren Hydratstufe zurückgeführt würde, liefs ich einen Theil dieses Salzes mit absolutem Alkohol kochen. Das Salz wurde anfangs weifs, undurchsichtig, bei einer Temperatur gegen 20° R. wurde es zu einem körnigen Pulver, und bildete nach und nach ein sich nicht weiter veränderndes Krystallmehl. Das Ganze kochte und erreichte eine Temperatur von 61° R. Der Alkohol wurde schnell abgegossen, das Salz war zu einem schneeweifsen Pulver geworden, als es ausgeprefst worden war. 50 Gran dieses Salzes wurden erhitzt. Es kam dadurch nicht in Flufs, der Wassergehalt entwich unter geringerem Geräusch, als bei dem vorigen Salze, und der Verlust betrug 13,1 Gran =26,2 Proc. Wasser. Es ist folglich das Salz mit 3 At. Wasser durch den bemerkten Vorgang gebildet worden.

e) Um zu sehen, ob dieses Salz mit 3 At. Wasser dem Alkohol das abgetretene Wasser zum Theil wieder entziehen würde, brachte ich einen Theil desselben mit

dem abgegossenen Alkohol wieder in Berührung. Nach 4 Tagen entfernte ich den Alkohol wieder, und fand, daſs 50 Gr. des ausgepreſsten Salzes 13,0 Gr. verloren. Das Salz hatte unter diesen Verhältnissen dem Alkohol also das abgetretene Wasser nicht wieder entzogen.

Verhalten des Salzes mit 7 Atomen Wasser gegen Weingeist von 55 Procent.

Einen Theil dieses Salzes erhitzte ich mit Weingeist von 55 Procent. Schon bei 9° R. wurde das Salz weich, bei 10° fiel es aus einander zu feinem Krystallmehl, bei 12° wurde es weich, bei 15° war ein Theil schon ziemlich dickflüssig, bei 20° bildete das Salz eine weiſse, undurchsichtige, dickflüssige Masse, bei 30° wurde diese ziemlich dünnflüssig, durchscheinend; dieses nahm zu, bis die Temperatur 60° erreicht hatte, wo die Masse wieder anfing dickflüssiger zu werden, bei 65° aber erstarrte plötzlich das Ganze zu einem weiſsen, opaken Krystallmehl. Ich goſs die weingeistige Flüssigkeit heiſs davon ab und preſste das Salz. 35 Gr. desselben wurden geglühet, sie verloren 7,1 Gr. =20,25 Proc. Wasser. Es resultirt hieraus, daſs unter diesen Umständen in der höheren Temperatur das Salz mit 2 At. Wasser sich gebildet hatte. Zugleich zeigt auch dieser Versuch, daſs das Salz mit 7 At. nur in niedrigeren Temperaturen existiren kann.

b) Ich wiederholte denselben Versuch. Als die Temperatur 65° R. erreicht hatte, erstarrte das flüssig gewordene Salz zu feinem Krystallmehl. Ich goſs den Weingeist nicht ab, sondern lieſs erkalten. Das Salz wurde beim Erkalten nicht wieder flüssig, sondern behielt seine starre Form, sank aber nach und nach zu einem festen Kuchen zusammen, welcher eine schneeweiſse Farbe besaſs. Der Weingeist wurde abgegossen; es senkte sich darin nach und nach eine geringe Menge von durchsichtiger, ölähnlicher Flüssigkeit zu Boden, die sich mit dem

Weingeist nicht mischte, und ohne Zweifel eine sehr concentrirte Salzauflösung war; bei +3° R. setzte sich nichts Krystallinisches daraus ab. Der entstandene Salzkuchen war dicht, hart und spröde. 50 Gr. dieses Salzes wurden geglüht. Der Verlust betrug 19,6 Gr. =39,2 Procent. Es scheint hieraus herzorzugehen, dafs unter den genannten Verhältnissen das Salz mit 5 At. Wasser sich bildet, und bei längerer Berührung und noch niedrigerer Temperatur, diese war im Durchschnitt +2° R., vielleicht das Salz seinen Wassergehalt, bis zu 6 oder 7 At., wieder anzieht.

c) Einen Theil des Salzes erhitzte ich mit Alkohol von genannter Stärke nur bis zu 50° R., so dafs das Salz flüssig blieb, und liefs jetzt erkalten; bei 45° blieb die Masse flüssig, dasselbe noch bei 30°, nur war sie etwas dicklicher geworden, wie Oel. Eben so war sie noch bei 15°; bei 10° war dieses weniger der Fall, bei 8° begann die Flüssigkeit zu erstarren, bei 6° war sie ganz fest und starr, so wie sie aber wieder bis 10° R. erhitzt wurde, fiel sie zu einem weichen Krystallmehl aus einander, welches alsbald wieder flüssig wurde.

Diese Versuche zeigen, dafs das Salz mit 7 At. unter den hier erwähnten Umständen seinen Gehalt an Krystallwasser gröfstentheils, zu 4 At., bei einer Hitze von 65° R. dem Weingeist abgiebt, und dafs dieser plötzliche Verlust das rasche Erstarren der Salzflüssigkeit bewirkt; dafs dieses Salz bis 65° R. erhitzt beim Erkalten nicht wieder flüssig wird, zeigt, dafs es dem Weingeist in dieser Zeit und bei diesen Temperaturen seinen demselben abgetretenen Wassergehalt nicht wieder entzieht, sondern erst bei einer ziemlich niedrigen Temperatur dieses der Fall ist. Wenn es aber nur bis zu 50° erhitzt wird, so behält es die bei 10 bis 12° schon eintretende Flüssigkeit bei, wenn es wieder erkaltet, und giebt also dem Weingeist unter diesen Verhältnissen seinen Wassergehalt nicht ab.

Um zu versuchen, ob Weingeist von 55 Proc. etwas dieses Salzes aufnehme, liefs ich Weingeist mit demselben kochen. 50° Gr. der heifs abgegossenen Flüssigkeit wurden verdampft und hinterliefsen 1 Gr. wasserleeres Salz. Schwacher Weingeist nimmt also etwas Salz auf, aber in höchst unbedeutender Menge, kaum 0,2 Procent.

Verhalten des Salzes mit 7 Atomen Wasser gegen Aether.

Um zu versuchen, ob dieses Salz durch Berührung mit absolutem Aether Wasser verlieren würde, liefs ich einen Theil desselben mit absolutem Aether mehrere Tage unter öfterem Umschütteln stehen, die Temperatur war +4 bis 5° R. Der Aether wurde darauf abgegossen und das Salz auf Papier getrocknet.

50 Gr. des Salzes wurden geglühet. Es ging bald in völligen Flufs, welches schon darauf deutete, dafs es keine merkliche Veränderung erlitten hatte. Der Verlust betrug 21,5 Gr. = 43 Proc. Wasser. Dieses beweist deutlich, dafs unter obigen Umständen der Aether dem Salze kein Wasser entzieht.

Verhalten des Salzes mit 7 Atomen Wasser an der Luft.

In einer Temperatur von 4 bis 6° R. erleidet das Salz keine merkliche Veränderung. Als ich indefs 50 Gr. desselben in einer Temperatur von 8° R. mehrere Tage hatte stehen lassen, zeigte es eine Gewichtsabnahme von 3 Gr. Es war undurchsichtig weifs geworden, aber nicht gleichmäfsig, so dafs noch viele Stückchen dabei in einem ziemlich unveränderten Zustande sich befanden. Die fernere Gewichtsabnahme in der bemerkten Temperatur ging aber so langsam von Statten, dafs sie nach mehreren Tagen nur noch 0,5 Gran zugenommen hatte. Ich stellte das Salz hierauf in ein Zimmer, wo die Temperatur im Durchschnitt 10° R. betrug. Nach einigen Tagen betrug der ganze Gewichtsverlust 5 Gran. Nach wie-

derum 8 Tagen war derselbe auf 9,4 Gr. gestiegen, und das Salz zu dem mit 4 At. Wasser verwittert.

Ueber die rothe Färbung, welche das schwefelsaure Manganoxydul mitunter zeigt.

Schon im Eingange dieser Abhandlung ist der rosenfarbigen Färbung des schwefelsauren Manganoxyduls gedacht. Ohne Zweifel rührt diese nur von etwas Oxydul-Oxyd her. Dafür sprechen folgende Versuche:

Durch Erhitzen der Auflösung des röthlichen Salzes mit wenig Salpetersäure verschwindet die rothe Färbung nicht.

Wird die röthliche Auflösung mit einigen Körnchen Zucker gekocht, oder hat man das Salz mit Alkohol oder Aether behandelt, und löst es dann in Wasser auf, so erhält man völlig farblose Krystalle, wenn man die Auflösung dem Krystallisiren unterwirft. Dasselbe erfolgt, wenn man das röthlich gefärbte Salz geglüht hat, den Rückstand auflöst und wieder krystallisiren läfst. Das röthlich gefärbte Salz giebt bekanntlich eine röthlich gefärbte Auflösung mit Wasser, die farblosen Krystalle aber, oder die in eben bemerkten Versuche erhaltenen geben aber eine völlig wasserklare, farblose Auflösung.

Resultate der vorstehenden Versuche.

Die Resultate der vorstehenden Versuche sind wesentlich:

1) Das schwefelsaure Manganoxydul bildet mehrere Hydratstufen, und zwar kann es sich verbinden mit 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Atomen Wasser. Die Krystalle, welche man gewöhnlich erhält, sind die mit 4 Atomen Wasser, die übrigen Hydratstufen mit mehr Wasser entstehen beim Krystallisiren in niedrigen Temperaturen, und die mit weniger Wasser entstehen, theils durch Behandlung der wasserreicheren Salze mit Alkohol, theils unter andern in der Abhandlung angeführten Verhältnissen.

2) Im reinsten Zustande ist das schwefelsaure Mangan weifs oder farblos, und das röthliche Ansehen rührt von einer höchst geringen Menge Oxydul-Oxyd her, die durch wiederholtes Kochen der Auflösung, oder durch Glühen, oder durch desoxydirende Substanzen entfernt werden kann.

3) Das wasserleere schwefelsaure Manganoxydul zieht aus der Luft so viel Wasser nach und nach an, dafs es zum Salze mit 3 Atomen Wasser wird.

4) Durch Kochen mit absolutem Alkohol wird das Salz mit 4 At. Wasser zu dem mit 3 At. Wasser entwässert, eben so das mit 6 und 7 Wasser zu dieser Hydratstufe zurückgeführt. Bei Anwendung eines Weingeistes zon 55 Procent aber entsteht dann aus dem Salze mit 7 Atomen Wasser ein Salz, welches nur 2 Atome Wasser enthält; ohne Zweifel wirkt hier neben der Anziehung des Alkohols auch die höhere Temperatur mit.

5) Das Salz mit 4 Atomen Wasser gehört zu den höchst auflöslichen Salzen, und zeigt die merkwürdige Erscheinung, dafs es in der Siedhitze der Auflösung merklich schwerlöslicher ist, als in kaltem Wasser. Man kann hievon durch einen einfachen Versuch sich leicht überzeugen. Wenn man eine bei mittlerer Temperatur gesättigte Auflösung bis zum Sieden erhitzt, so wird sie ganz trübe, beim Erkalten aber wird sie völlig wieder klar.

6) Das Salz mit 7 Atomen Wasser zeigt, wenn es für sich erhitzt wird, ein ähnliches Verhalten wie das krystallisirte schwefelsaure Natron. Es fliefst zum Theil in seinem Krystallwasser, während bei gewissen Temperaturen ein Salz sich ausscheidet, welches nur 2 Atome Wasser enthält und in der übrigen Flüssigkeit unlöslich ist.

7) Das schwefelsaure Mangan löst sich in Alkohol nicht auf, auch nicht in Terpentinöl, das krystallisirte Salz wird aber dadurch unter Mitwirkung der Wärme in andere Hydratstufen verwandelt.

III. *Wirkung der Bromsäure und der Chlorsäure auf den Alkohol; von Hrn Serullas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLV. p.* 203.)

Der geschickte Pharmaceut Hr. Karl Löwig, dem die Chemiker den Vortheil verdanken, sich gegenwärtig das Brom in reichlicher Menge zu einem mäfsigen Preise verschaffen zu können, hat eine Monographie vom Brom bekannt gemacht, und darin die Beobachtungen niedergelegt, welche er bei Darstellung dieser Substanz im Grofsen aus der Mutterlauge der Soole von Kreuznach zu machen Gelegenheit hatte.

Unter andern Vorschriften giebt er eine zur Bereitung der Bromsäure, welche der ähnlich ist, die man zur Darstellung der Chlorsäure befolgt, und von der auch ich eine Anwendung zur Bereitung der Jodsäure gemacht habe. Sie besteht bekanntlich darin, dafs man in eine heifse Lösung von chlorsaurem oder bromsaurem Kali kieselhaltige Flufssäure schüttet, die sich mit dem Kali zu einem gallertartigen Niederschlag vereinigt und die Bromsäure oder Chlorsäure in Freiheit setzt.

Da sich die kieselhaltige Flufssäure, sobald sie concentrirt ist, bei einer weit unter dem Siedpunkt des Wassers liegenden Wärme verflüchtigen läfst, so kommt das Verfahren, wie gesagt, darauf zurück, dafs man die heifse Lösung des bromsauren oder chlorsauren Kali's mit einem Ueberschufs von kieselhaltiger Flufssäure vermischt, und nach dem Erkalten filtrirt, unter den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln, d. h. langsam, bis zum zweckmäfsigen Punkte eindampft, und nach einigen Tagen durch eine Säule von zerstofsenem Glase abermals filtrirt.

In der gegründeten Furcht, es möge kieselhaltige Flufssäure frei oder an Kali gebunden zurückbleiben,

nimmt Hr. Löwig das bromsaure Kali in Ueberschuss und scheidet es hernach durch einen hinlänglichen Zusatz von Alkohol ab. Diess Mittel, welches ich, gleich anderen Chemikern, unter verschiedenen Umständen, wo es sich um Abscheidung in Wasser gelöster und in Alkohol unlöslicher Substanzen handelte, mit Erfolg angewandt habe, schien mir nicht zur Anwendung geeignet in einem Fall, wo wie hier zwei Körper in Berührung kommen, die sehr wahrscheinlich eine Reaction auf einander ausüben.

Indess wollte ich doch mit der Bromsäure, die ich eben bereitet hatte, den Versuch machen, und sehen, ob sie wohl salzige Stoffe enthielte.

Zu dem Ende schüttete ich 3 bis 4 Grammen dieser Säure, die nicht sehr concentrirt war, in eine fast gleiche Menge von Alkohol von 40° B. Fast augenblicklich färbte sich die Flüssigkeit; es fand eine starke Wärmeentbindung statt, die fast bis zum lebhaften Sieden ging, und zu einer reichlichen Entwicklung von Bromdämpfen, begleitet von einem sehr stechenden Geruch nach Essigäther, Veranlassung gab. Die, gelb gefärbte, Flüssigkeit enthielt etwas Bromwasserstoffsäure.

Vermuthlich hat Hr. Löwig diese Wirkung zwischen der Bromsäure und dem Alkohol nicht beobachtet, weil er die beiden Körper in sehr verdünntem Zustande mit einander vermischte, da die Wärme, welche er zuletzt zur Verdampfung des Alkohols angewandt, keine Reaction hervorgerufen hatte; hätte sie stattgefunden, so würde dieser Chemiker nicht den Alkohol als ein vortheilhaftes Mittel zur Bereitung der Bromsäure haben angeben können. Gewiss ist, dass ein Gemenge von Bromsäure, selbst ziemlich verdünnter, und concentrirtem Alkohol bei Erwärmung dieselben Erscheinungen mehr oder weniger stark darbietet.

Es ist demnach ersichtlich, dass die Bromsäure in gewöhnlicher Temperatur eben so rasch und ungestüm

auf

auf concentrirten Alkohol wirkt, als in der Wärme die Salpetersäure. Sie entzieht durch ihren Sauerstoff einem Theil des Alkohols seinen Wasserstoff und verwandelt diesen in Essigsäure, welche sich mit einem Theil unzersetzten Alkohols zur Bildung von Essigäther verbindet. Dabei wird Brom frei, Kohlensäure bildet sich aber nicht. Die Bromwasserstoffsäure, welche sich in der Flüssigkeit findet, entsteht wahrscheinlich aus späterer Einwirkung des Broms auf den Alkohol, welcher, wenn er in geringer Menge vorhanden ist, gänzlich in Essigsäure verwandelt wird.

Concentrirte Chlorsäure wirkt in gewöhnlicher Temperatur lebhaft auf Alkohol von 40° B., die Flüssigkeit geräth in's Sieden, es wird Chlor entwickelt und Essigsäure gebildet. Ist der Alkohol in geringer Menge gegen die Säure da, so wird er ganz in sehr starke, dem Radical-Essig gleiche Essigsäure verwandelt. Bei sehr wenig Alkohol und viel Säure ist die Wirkung ungemein heftig, es tritt Entzündung ein. Mischt man, um Zeit zum Beobachten zu haben, die Chlorsäure mit weniger concentrirtem Alkohol und zwar in einer etwas langen Röhre, so finden von Zeit zu Zeit kleine Detonationen statt, welche ohne Zweifel von der Einwirkung des Chlors auf die Alkoholdämpfe herrühren, weil die Röhre, sogleich nach der Detonation, ihre frühere gelbe Farbe verliert und farblos wird. Ich glaube nicht, dafs sie vom Chloroxyd herrühren.

Gleiche Erscheinungen wie mit Alkohol geben Chlorsäure und Bromsäure auch mit Aether. Es wird Chlor oder Brom in Freiheit gesetzt und Essigsäure gebildet; nur mufs man das Gemenge umrühren, da der Aether von der anfangs unten schwimmenden Säure wenig löst.

Trocknes Löschpapier mehrmals zusammengelegt und in Chlorsäure getaucht, brennt beim Herausziehen lebhaft; es stöfst einen starken Geruch aus, ganz dem der Salpetersäure ähnlich, einen Geruch, welchen ich immer bei

der concentrirten und erwärmten Chlorsäure gefunden habe.

Da wir bis jetzt nur noch wenig von der Bromsäure wissen, so glaube ich, dafs die angeführten Thatsachen, welche selbst, was die Chlorsäure betrifft, neu sind, interessiren werden, vor Allem weil sie recht klar zeigen, dafs der Alkohol durch Körper, die nur *Wasserstoff entziehen*, in Essigsäure verwandelt werden kann, ohne dafs, wie ich mich überzeugt habe, dabei Kohlensäure gebildet wird. Diese Beobachtung führt vielleicht zur Entdeckung einer Essigbereitung mittelst anderer als der gegenwärtig angewandten Substanzen, durch welche die weingeistigen Flüssigkeiten directer und vollständiger in Essig umgewandelt werden.

Ehe ich schliefse mufs ich noch die folgende Bemerkung machen.

Die Chlorsäure und die Bromsäure, welche ich zu meinen Versuchen anwandte, wurden, wie gesagt, mit kieselhaltiger Flufssäure dargestellt; sie besitzen nicht gleiche physische Eigenschaften mit den Säuren, welche man mittelst Schwefelsäure aus dem chlorsauren und bromsauren Baryt erhält, wenigstens nach den von andern Chemikern gegebenen Beschreibungen zu urtheilen. Nach diesen sind nämlich die genannten Säuren farblos, geruchlos, und im concentrirten Zustande syrupsartig. Die von mir bereiteten sind etwas gefärbt, die Chlorsäure gelblich, die Bromsäure röthlich; sie haben einen eigenthümlichen Geruch und kein öliges Ansehen. Ich glaube, es ist schwierig, sie ohne Zersetzung bis zu diesem Punkte einzudampfen; ihre Färbung rührt wahrscheinlich von einer anfangenden Zersetzung her, wodurch ihre Eigenschaften verändert werden.

Indefs röthen sie anfangs das Lackmuspapier und entfärben es sehr schnell. Die Chlorsäure bewirkt, wie gesagt, sogar die Entzündung dieses Papiers. Sie fällt Silbersalze nicht, was die Abwesenheit des Chlors oder

Chloroxyds beweist. Mit Kali gesättigt, geben sie Salze, welche alle Eigenschaften des chlorsauren und bromsauren Kali's besitzen.

Ich werde die aus dem chlorsauren und bromsauren Baryt durch Schwefelsäure erhaltene Chlorsäure und Bromsäure mit denen mittelst kieselhaltiger Flufssäure bereiteten vergleichen. Im Fall die ersteren nicht die von mir für die letzteren angegebenen Eigenschaften besitzen sollten, was mir indefs nicht sehr glaublich scheint, würde diese sehr merkwürdige Verschiedenheit meinen Beobachtungen einen erhöhtes Interesse verleihen.

IV. *Ueber die jodsauren und chlorsauren Pflanzenalkalien; von Hrn. Serullas.*

(*Journ. de chim. medical. Année*, 1830, *p.* 513. Von diesem Aufsatz war schon im vorhergehenden Hefte, S. 518., die Rede.)

---

1. Jodsaure Pflanzenbasen.

Morphin. Wie die Jodsäure auf das Morphin wirkt, habe ich gezeigt *). Es findet dabei eine plötzliche Zersetzung der Säure statt, welche sich durch eine beträchtliche Ausscheidung von Jod zu erkennen giebt, und welche ich als ein Mittel zur Unterscheidung des Morphins von anderen Pflanzenbasen bezeichnet habe. Da es mir nützlich schien, so habe ich auch untersucht, wie sich diese Alkalien gegen die Jodsäure verhalten würden, und dabei gesehen, dafs die meisten recht wohl bestimmte Salze geben.

Jodsaures Chinin. Man sättigt gelöste Jodsäure mit Chinin. Die concentrirte und noch heifs filtrirte Flüssigkeit krystallisirt bald beim Erkalten auf gleiche Weise wie das schwefelsaure Salz, d. h. in seidenartigen Nadeln.

*) Man sehe diese Ann. Bd. 94. S. 119. *P.*

Bei Erhitzung zersetzen sich diese Krystalle schnell, unter Zurücklassung von Kohle.

Jodsaures Cinchonin. Bildet prismatische sehr feine Krystalle, welche sich in asbestartigen, sehr weifsen und sehr regelmäfsigen Büscheln gruppiren. Es zersetzt sich bei Erwärmung plötzlich, hinterläfst einen aufschwellenden Rückstand und verkohlt sich.

Jodsaures Strychnin. Eine Lösung von Jodsäure wird mit Strychnin mäfsig erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei weinroth; eingedampft und nach der Filtration an einen trocknen Ort gestellt, giebt sie, wenn das Strychnin rein ist, Krystalle in langen durchsichtigen Nadeln, die zu Bündeln vereinigt, und auf der Oberfläche rosenfarben sind. Durch Waschen auf dem Filtrum mit etwas kaltem Wasser entfärbt man sie. Sie sind in Wasser sehr löslich und zersetzen sich plötzlich bei Erwärmung. Bei unreinem Strychnin ist die Krystallisation mehr oder weniger deutlich.

Ich glaubte anfangs, dafs die Färbung, welche bei Erwärmung der Jodsäure mit dem Strychnin entsteht, von anwesendem Brucin herrühre, das dem Strychnin häufig in gröfserer oder geringerer Quantität beigemengt ist; allein ich fand, dafs sehr reines, von Robiquet bereitetes Strychnin, welches durch Salpetersäure durchaus nicht geröthet wurde, zwar ein farbloses, vollkommen krystallisirtes jodsaures Salz, aber eine ungemein gefärbte Mutterlauge gab. Diese Erscheinung kann demnach als ein diesem Salze angehöriges Kennzeichen angesehen werden (?).

Das jodsaure Strychnin, wie alle übrigen Salze dieser Base, ist ein heftiges Gift. Kaninchen, die einen halben oder ganzen Gran genommen, starben mehr oder weniger schnell.

Jodsaures Brucin. Das Brucin verbindet sich mit der Jodsäure; allein man bekommt keine deutlichen Krystalle. Die Flüssigkeit röthet sich. Gewahrt man kleine

nadelförmige Krystalle, so rühren sie von Magnesia her, welche ein wenig lösliches jodsaures Salz bildet; dasselbe ereignet sich auch bei Bereitung des jodsauren Strychnins. Salpetersäure färbt das jodsaure Brucin lebhaft roth.

Jodsaures Veratrin. Eine Lösung von Jodsäure und Veratrin abgedampft, nimmt nach dem Eintrocknen das Ansehen einer gummigen krystallinischen Substanz an, wie man es bei den Salzen des Veratrins mit den übrigen Säuren bemerkt hat.

Narcotin und Picrotoxin lösen sich bei Erwärmung in Jodsäure auf, ohne sie zu neutralisiren. Beim Abdampfen krystallisiren beide Substanzen mitten aus der Lösung der Jodsäure heraus, ohne eine Verbindung mit derselben einzugehen.

Zu bemerken ist, dafs man sehr verschiedenartige Resultate erhält, sobald man nicht mit reinen Substanzen arbeitet, was für die meisten der käuflichen Pflanzenalkalien im Allgemeinen schwer hält. Hat man sie nicht selbst bereitet, so mufs man sie vor Anwendung in starkem Alkohol lösen, die fremden Substanzen durch's Filtrum absondern und dann krystallisiren lassen. Das Strychnin mufs auf zweckmäfsige Weise gereinigt werden.

Die angeführten jodsauren Salze sind mehr oder weniger löslich in Wasser und in Alkohol. Bei Erwärmung schmelzen anfangs einige, die meisten aber zersetzen sich plötzlich mit einer schwachen Verpuffung, und geben, aufser gasigen Producten, Jod und einen beträchtlichen Rückstand von Kohle. Da die Jodsäure bei einem Schlage detonirt, so müssen begreiflicherweise auch diese Salze die nämliche Eigenschaft besitzen.

Schweflige Säure, die man, ohne sie in Ueberschufs anzuwenden, auf diese Salze schüttet, scheidet, wie aus allen jodsauren Salzen, Jod ab. Ammoniak fällt die Basen.

Ein generisches Kennzeichen der jodsauren Pflanzenbasen ist die Eigenschaft ihrer neutralen Lösungen, durch Zusatz eines Ueberschusses von Jodsäure, selbst

einer wenig concentrirten, augenblicklich gefällt zu werden. Es bildet sich ein sehr saures jodsaures Salz, welches sich nach einigen Augenblicken der Ruhe am Boden sammelt, und durch Abgiefsen der Flüssigkeit sondern läfst. Diese sauren jodsauren Salze sind farblos. Ein wenig gewaschen und dann getrocknet, detoniren sie leicht bei geringer Erwärmung; einige explodiren, wenn man sie etwas stark mit einer Metalllamelle von den Wänden des Gefäfses abzulösen sucht. Bei ihrer Verpuffung geben sie keinen kohligen Rückstand, wie die neutralen Salze, indem die überschüssige Säure die Kohle verbrennt. Der Luft ausgesetzt verändern sie sich nach einiger Zeit und färben sich mehr oder weniger stark.

Das Angeführte hat hauptsächlich den Zweck, zu zeigen, welche sehr merkwürdige Verschiedenheit die Jodsäure in ihrem Verhalten gegen Morphin und gegen die übrigen Pflanzenbasen bei gewöhnlicher Temperatur darbietet. Man sieht, dafs das freie oder gebundene Morphin eine sehr schnelle Zersetzung dieser Säure bewirkt, während die übrigen Basen sich mit derselben zu bisher unbekannten Salzen verbinden. Jetzt, da ihre Existenz nachgewiesen ist, wird die Heilkunst vielleicht einige Anwendungen von ihnen machen. Es wäre nicht unmöglich, dafs die Pflanzenbasen, besonders das Chinin und das Cinchonin, in ihrer Verbindung mit Jodsäure andere Heilkräfte als in ihrer Verbindung mit Schwefelsäure ausübten, und dafs die oft schädliche Energie der übrigen Pflanzenbasen durch eine wohl abgemessene Anwendung eine nützliche Richtung bekommen könnten. Diefs läfst sich mit desto gröfserem Grunde vermuthen, als die Jodsäure dieser Salze ihr Jod bei Berührung mit anderen organischen Stoffen in etwas erhöhter Temperatur ziemlich leicht fahren läfst, und in dieser Beziehung von der bekanntlich sehr stabilen Schwefelsäure wesentlich abweicht; die jodsauren Pflanzenbasen könnten demnach eigenthümliche von

den der schwefelsauren verschiedene Wirkungen hervorbringen.

Hr. Douné, ein junger und fleifsiger Chemiker, hat, in seinen Untersuchungen über die Alkaloïden, das Jod, das Brom, und besonders das Chlor als ein Gegengift gegen die giftigen Pflanzenbasen bezeichnet. Als Mittel zur Unterscheidung der Pflanzenbasen empfiehlt er die mikroskopische Beobachtung ihrer Krystallform, in der man sie nach freiwilliger Verdampfung ihrer Lösung im starken Weingeist erhält. Nach den Versuchen, welche ich gemacht habe, glaube ich, dafs dasselbe Mittel, auf die jodsauren und chlorsauren Pflanzenbasen angewandt, beständige und zur Erkennung dieser oder jener Base geeignete Resultate geben werde.

2. Chlorsaure Pflanzenbasen.

Die Vereinigung der Chlorsäure mit den Alkaloïden läfst sich unter Erwärmung leicht bewerkstelligen; die daraus entspringenden Salze sind sehr merkwürdig durch ihre Krystallformen; sie sind, wie die vorhergehenden, mehr oder weniger löslich in Wasser und Alkohol, und mehr in der Wärme als in gewöhnlicher Temperatur.

Die in den käuflichen Alkaloïden so häufige Anwesenheit von Kalk oder Magnesia ist für die Bereitung der chlorsauren Salze weniger nachtheilig als für die der jodsauren, weil der chlorsaure Kalk und die chlorsaure Magnesia sehr zerfliefslich, die jodsauren Salze beider Basen aber sehr wenig löslich sind.

Chlorsaures Morphin. Bildet lange, sehr zarte Nadeln, die sich in der Wärme augenblicklich zersetzen, und einen Rückstand hinterlassen, der aufschwellt und sich verkohlt. Salpetersäure färbt dieselben gelb, und nicht roth, wie die übrigen Morphinsalze.

Das chlorsaure Morphin wirkt eben so rasch auf die

Jodsäure, wie die übrigen Salze dieser Base, und es wird gleichfalls Jod in Freiheit gesetzt.

Auch die Bromsäure scheint von Morphin zersetzt zu werden. Ich habe ein wenig dieser Säure, welche ich zu meiner Verfügung hatte, auf Morphin wirken lassen; die Flüssigkeit nahm eine gelbe Farbe an, welche beim Abdampfen immer dunkler wurde, ohne dafs Krystalle entstanden.

Chlorsaures Chinin. Sehr zarte Prismen, welche sich zu Büscheln von beständiger Regelmäfsigkeit zusammenlegen. Erhitzt, schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt, und alsdann einem durchsichtigen Firnifs ähnlich sieht. Setzt man die Erhitzung fort, so zersetzt es sich augenblicklich mit der gewöhnlichen Explosion.

Chlorsaures Cinchonin. Prismen in schönen voluminösen und gestreiften Quästen von grofser Weifse. Bei Erwärmung erleidet es fast dieselben Veränderungen, wie das chlorsaure Chinin; nur ist es weniger schmelzbar und zersetzt sich früher.

Chlorsaures Strychnin. Die erwärmte Lösung ist rosenfarben. Das Salz krystallisirt in dünnen und kurzen Prismen, welche sich in Rosetten zusammengruppiren. Wenn die Lösung concentrirt ist, gesteht sie beim Erkalten.

Chlorsaures Brucin. Wird verdünnte Chlorsäure mit Brucin erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit roth, und beim Erkalten krystallisirt das Salz in durchsichtigen, ganz regelmäfsigen Rhomboëdern, die durchaus denen des Kalkspaths ähnlich sind. Diese Krystalle sind, nach Absonderung von der Flüssigkeit, noch ein wenig röthlich; allein man kann sie durch eine neue Auflösung und abermalige Krystallisation farblos machen. Die Flüssigkeit färbt sich nicht mehr. Das Salz ist wenig löslich, weniger als das chlorsaure Strychnin, und dadurch ist es leicht von diesem zu trennen.

Das chlorsaure Brucin wird bei Erwärmung plötzlich zersetzt, und besitzt, gleich dem reinen Brucin, die Eigenschaft, von Salpetersäure stark geröthet zu werden.

Chlorsaures Veratrin. Krystallisirt nicht, sondern giebt beim Abdampfen eine wie Gummi aussehende bernsteinfarbene Schicht.

Jodsäure in etwas concentrirter Lösung in eine Lösung eines der genannten chlorsauren Salze geschüttet, bildet augenblicklich einen käsigen Niederschlag von einem sauren jodsauren Salze, welches man durch starken Alkohol gänzlich fällen kann. Es bleibt Chlorsäure in der Flüssigkeit zurück, denn wenn man das chlorsaure Salz in Wasser löst und dann Alkohol hinzusetzt, der durch diese Vermischung natürlich verdünnt wird, so entsteht kein Niederschlag; man bringt aber augenblicklich einen hervor, so wie man Jodsäure hinzusetzt, die für sich allein von schwachem Alkohol nicht merklich getrübt, wenn gleich von starkem Alkohol nach einiger Ruhe gänzlich gefällt wird.

Um sich zu überzeugen, daſs dieſs der Vorgang sey, schütte man in die Lösung eines dieser chlorsauren Alkaloïde Jodsäure und darauf starken Alkohol. Den Niederschlag bringe man auf ein Filtrum und wasche ihn noch mit Alkohol; dann löse man ihn in Wasser, sättige die Lösung mit reinem Kali und dampfe sie ein. Den Rückstand rothglühe man in einem Rohre, löse ihn auf, behandle ihn mit salpetersaurem Silber und dann mit Ammoniak, und scheide nun das Jodsilber durch's Filter ab. Die Flüssigkeit wird durch einen Ueberschuſs von Salpetersäure nicht getrübt werden, während die alkoholische Flüssigkeit, wenn mit ihr derselbe Versuch angestellt wird, mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber giebt.

Da die Chlorsäure durch die Jodsäure, vermöge der Bildung eines wenig löslichen Salzes, aus ihrer Verbindung mit den Pflanzenbasen abgeschieden wird, so war

es natürlich zu glauben, dafs andere zerfliefsliche chlorsaure Salze, wie die von Kalk und Magnesia, ebenfalls mit der Jodsäure einen Niederschlag von einem jodsauren Salze dieser Basen geben und die Chlorsäure fahren lassen würden, wie diefs auch wirklich der Fall ist.

In fernerer Anwendung des Princips sehr ungleicher Löslichkeit, habe ich eine Lösung von chlorsaurem Kali, welches weit löslicher ist als das jodsaure, mit Jodsäure behandelt. Nach Eindampfung der Flüssigkeit erhält man dann durch Krystallisation, ist die Jodsäure im Ueberschufs, saures, und im umgekehrten Fall, neutrales jodsaures Kali. Schüttet man dann in die rückständige Flüssigkeit starken Alkohol, so fällt das etwa darin vorhandene chlorsaure Kali nieder, und es bleibt reine Chlorsäure zurück.

Schwefelsaures Chinin, welches mit Hülfe von Schwefelsäure in Wasser gelöst ist, giebt auf Zusatz einer hinlänglichen Menge Jodsäure ebenfalls einen Niederschlag von saurem jodsauren Chinin; und der in der Flüssigkeit zurückbleibende Theil dieses Salzes läfst sich gleichfalls durch starken Alkohol fällen, während die Schwefelsäure gelöst bleibt.

Die Fluorwasserstoffsäure verbindet sich auch mit den Alkaloïden, und die Resultate sind gleich, man mag die reine oder die kieselhaltige Säure anwenden, nur dafs im letzteren Fall Kieselerde abgeschieden wird. Die gebildeten Salze röthen das Lackmuspapier, und zwar wenn ihre Lösungen heifs sind, sehr stark. Schwefelsäure darauf gegossen, entwickelt Fluorwasserstoffsäure. Das fluorwasserstoffsaure Chinin ist blendend weifs und krystallisirt in zarten Nadeln.

Ueberläfst man eine Lösung von Chinin oder Cinchonin mit einem grofsen Ueberschufs von einfacher oder kieselhaltiger Fluorwasserstoffsäure der freiwilligen Verdampfung auf einem Ofen, so trocknet sie zu einem durchsichtigen Firnifs ein, welcher, bei Wiederauflösung, un-

gemein sauer ist, und bei abermaliger Eindampfung in seinen früheren Zustand zurückgeht.

Eine Lösung von Borsäure mit Chinin gekocht, giebt beim Erkalten borsaures Chinin in körnigen Krystallen.

Borsäure in Ueberschufs giebt ebenfalls mit dem Chinin, bei freiwilliger Verdampfung, eine wie Firnifs aussehende Substanz.

Analyse des jodsauren und des chlorsauren Cinchonins.

2 Decigrm. jodsaures Cinchonin in hinlänglicher Menge Wasser gelöst, gaben, mit Ammoniak, an sorgfältig getrocknetem Cinchonin, im Mittel aus mehreren Versuchen, =1,136 Decigrm.

Die Flüssigkeit, mit kaustischem Kali behandelt, abgedampft, und den Rückstand roth geglüht, gab mit salpetersaurem Silberoxyd, und nach schwachem Waschen mit Salpetersäure:

Jodsilber =1 Decigrm. = { Silber 0,4686; Jod 0,5314 }

vertretend:

Jodsäure =0,7014 = { Jod 0,5314; Sauerstoff 0,1700 }

Aus dem Vergleiche der bekannten Zusammensetzung des schwefelsauren und des jodsauren Kali's sieht man, dafs die Gewichtsmenge der Säure im ersteren zu der im letzteren sich verhält wie 1 : 4,1.

Dasselbe Verhältnifs scheint zwischen dem schwefelsauren und jodsauren Cinchonin stattzufinden; folglich kann man annehmen, das letztere bestehe aus:

Jodsäure	6,97	34,85
Cinchonin	13,03	65,15.

2 Decigrm. chlorsaures Cinchonin eben so behandelt, bis auf die Abänderungen, welche die Verschiedenheit zwischen einem Chlorür und einem Jodür erfordert, gaben im Mittel aus mehreren Versuchen:

Cinchonin	1,52		
Chlorsilber	0,70	Chlor	0,173
		Silber	0,527

entsprechend:

Chlorsäure	0,368	Chlor	0,173
		Sauerstoff	0,195

Gemäfs der Zusammensetzung des schwefelsauren und chlorsauren Kali, in welchen die Säuren im Verhältnisse 1 : 1,86 stehen, würde hienach die des chlorsauren Cinchonins seyn:

Chlorsäure	0,404	19,48
Cinchonin	1,596	80,52.

Zusatz. Da vorhin von Hrn. Douné's Untersuchung die Rede gewesen und diese bisher noch nicht in die Annalen aufgenommen worden ist, so wird es nicht unzweckmäfsig seyn, die Hauptergebnisse derselben hier mitzutheilen. Ein kurzer Auszug wird genügen, da nach dem Urtheile der HH. d'Arcet und Chevreul, die der Pariser Academie einen sonst vortheilhaften Bericht über diese Arbeit abstatteten, der Zweck derselben keinesweges vollständig erreicht ist.

Das Verfahren des Hrn. Douné besteht darin, dafs er 1 bis 2 Gran der zu untersuchenden Pflanzenbasen auf eine Papierkapsel legt, und neben einer Schale mit Jod oder Brom unter eine Glasglocke stellt. In einer Temperatur von 15° bis 20° C. nimmt dann, beim Jod nach einer halben Stunde und beim Brom nach einer Viertelstunde, das Pflanzenalkali eine durch seine Natur bedingte Farbe an.

Die in Gegenwart der HH. d'Arcet und Chevreul angestellten Versuche gaben zufolge des genannten Berichts (*Ann. de chim. et de phys. T. XXXVIII. p.* 82) nachstehende Resultate:

Wirkung des Joddampfs.

Pikrotoxin	farblos.
Strychnin, Cinchonin	ersteres: schwach citrongelb, letzteres: schwach röthlich gelb.
Brucin, Morphin, Veratrin, Chinin	gelb schwach röthlich.
Emetin, Narcotin, Delphinin .	gelbbraun.

Wirkung des Bromdampfs.

Pikrotoxin	farblos.
Morphin, Cinchonin	gelb, ersteres schwach orangefarben, letzteres schwach citrongelb.
Strychnin, Chinin, Narcotin .	orangegelb.
Veratrin	schwach grünlich rothgelb.
Delphinin	röthlich grau.
Emetin	grünlich braungrau.
Brucin	ziegelfarben.

Wirkung des Chlorjoddampfs.

Pikrotoxin	farblos.
Strychnin, Cinchonin, Chinin .	schwach gelb,
Veratrin, Brucin, Morphin . .	röthlich gelb.
Emetin	grünlich grauroth.
Delphinin	grünlichgrau.
Narcotin	ziegelfarben.

Die Färbungen derjenigen Alkaloïde, die man deutlich genug unterscheiden konnte, sind hier in Gruppen vereint; auch ist zu bemerken, dafs eine von Hrn. Douné selbst einige Tage früher angestellte Versuchsreihe hie und da einige etwas andere Färbungen gab.

Hr. D. hat auch sein Verfahren dahin abgeändert, dafs er einen bis zwei Tropfen der alkoholischen Lösung einer Pflanzenbase mit einem Tropfen einer alkoholischen Lösung von Jod oder Jodwasserstoffsäure neben einander verdunsten läfst, und nach 24 Stunden die Färbungen der Rückstände beobachtet. Diese Färbungen gehen vom Röthlichgelben zum Braungelb.

Als Hr. D. auf ähnliche Weise alkoholische Lösungen von Pflanzenbasen mit Brom vermischte, fand er, daſs das Brucin einen Fleck hinterlieſs, der nach einigen Stunden eine schön violette Farbe annahm. Es war die einzige der untersuchten Substanzen, die diese Erscheinung zeigte.

Aus den angeführten Thatsachen ziehen die Berichterstatter folgende Schlüsse:

1) Ausgenommen vielleicht das Brucin, welches vermöge der angeführten Eigenschaft von allen übrigen Pflanzenbasen abweicht, läſst sich keiner dieser Körper durch Anwendung eines einzigen der von Hrn. D. empfohlenen Reagenzien unterscheiden. Die Färbungen haben zu viele Aehnlichkeit mit einander, und was besonders die Unterscheidung schwierig macht, ist: daſs die Alkaloïde bei längerer als halbstündiger Einwirkung des Jods eine braune Farbe annehmen, einige auch flüssig werden.

2) Die Farben, welche die obigen Pflanzenbasen nach halbstündiger Einwirkung der genannten Reagenzien annehmen, sind bei mehreren Versuchsreihen nicht ganz constant, können indeſs bis zu einem gewissen Punkte zur Unterscheidung der Gruppen dienen, in sofern als diejenigen Basen, die sich bei einem Versuche mehr als andere Basen färben, es auch bei einem zweiten Versuche thun. Auch sind die aufgestellten Gruppen nicht ganz scharf. So z. B. wird das Morphin orangegelb, das Cinchonin aber citrongelb bei der Einwirkung von Bromdämpfen; beide Basen hat man aber in eine Gruppe gebracht, weil ihre Färbungen heller als die aller übrigen sind. Indeſs nähert sich dennoch die Farbe des Morphins, mehr als die des Cinchonins, der des Narcotins, Strychnins und Chinins.

3) Durch Vergleichung der Reactionen des Jods und des Broms kann man einige Pflanzenbasen unterscheiden, z. B. Emetin, Narcotin und Delphinin.

4) Brom und Jod können nicht als wahrhafte und sichere Reagenzien auf die Pflanzenbasen angesehen werden.

V. *Trennung des Chlors und Broms aus einem Gemenge ihrer Verbindungen mit Alkalimetallen. Erkennungsmittel, ob eine Flüssigkeit das Chlorjod als solches oder in Chlorwasserstoff- und Jodsäure zerfällt enthalte; von Hrn. Serullas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLV. p.* 190.)

Bis jetzt haben die Chemiker noch kein Mittel aufgefunden, Chlor und Brom von einander zu trennen, weder aus deren Verbindung im Chlorbrom, noch aus einem Gemenge von Chlorkalium und Bromkalium oder ähnlichen Verbindungen, welche bekanntlich oft in den Verdampfungs-Rückständen der Soolen zusammen vorkommen.

Die Gegenwart des Broms ist durch Chlor leicht nachzuweisen; allein man kennt noch kein Verfahren, welches angebe, ob Chlor neben ihm vorhanden sey. Die Verbindungen des Chlors und Broms weichen in ihren Eigenschaften, namentlich in ihrer Löslichkeit und Unlöslichkeit, so wenig von einander ab, daſs es noch nicht geglückt ist, darauf ein Verfahren zu ihrer Trennung zu gründen, während das Jod durch die Unlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak leicht vom Chlor und Brom geschieden werden kann.

Diese Aufgabe, welche für die Analyse der Mineralwässer von besonderem Interesse ist, hat meine Aufmerksamkeit und den Wunsch sie zu lösen bei mir erregt. Wenn ich auch den Zweck nicht so vollständig, wie ich gewünscht, erreicht habe, so glaube ich doch, daſs die

Bekanntmachung des Nachfolgenden sehr nützlich für diese Gattung von Untersuchungen seyn wird.

Ich habe beobachtet, daſs die wäſsrige Auflösung des Jodsubchlorürs beim Schütteln mit Aether ihren Zustand ziemlich bald ändert, häufig schon innerhalb 24 Stunden. Untersuchend, von welcher Art diese Veränderung sey, fand ich, daſs der Aether nur wenig Chlor, dagegen alles Jod enthielt, der wäſsrige Theil aber nur Chlorwasserstoffsäure. Ich wollte wissen, und zwar des genannten Hauptzweckes wegen, ob das Chlorbrom ein ähnliches Resultat gebe, da dieſs vermöge der von Hrn. Balard für diese Verbindung angegebenen Unzersetzbarkeit durch das Wasser glaublich schien.

Schüttelt man eine ziemlich verdünnte Auflösung des möglichst mit Chlor gesättigten Chlorbroms *) mit einem gleichen Volumen Aether, so enthält der untere wäſsrige Theil Chlorwasserstoffsäure, ohne Spur von Brom, das sich dagegen in dem ätherischen, oberen Theil befindet. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation, wobei man jedesmal etwas Wasser zusetzt, und, nach dem Umschütteln, den wäſsrigen Theil mittelst eines Trichters mit Hahne abscheidet, gelingt es leicht, die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure und eine ätherische Bromlösung zu zersetzen. So lange Chlor da ist, bildet sich keine Bromwasserstoffsäure; so wie man aber Spuren von letzterer gewahrt, kann man gewiſs seyn, daſs alles Chlor verschwunden ist.

Zu dieser Gewiſsheit gelangt man leicht durch's Probiren. Man braucht bei jeder Waschung nur etwas Chlor in den wäſsrigen und farblosen Theil zu schütten, worauf das-

*) Um das Chlorbrom mit Chlor gesättigt zu erhalten, bringe man das Brom in eine ziemlich groſse Menge Wasser, das in einer mit Eis umgebenen Flasche enthalten ist, und leite eine lange Zeit hindurch einen Strom von Chlor hinein. Es bildet sich Chlorhydrat, wodurch die ganze Masse zu einer Gallerte gesteht, und die Absorption des Chlors geschieht langsam.

dasselbe durch die gelbe Färbung die Bildung der Bromwasserstoffsäure anzeigt, und dadurch auch den Beweis giebt, dafs kein Chlor mehr in dem ätherischen Theil vorhanden ist. Man sieht, dafs sich hiedurch eine Scheidung des Chlors vom Brom bewerkstelligen läfst.

Wenn man im Moment, wo sich die Bromwasserstoffsäure im wäfsrigen Theile zeigt, zum ätherischen Theile eine Chlorlösung hinzufügt, in mehr als zur Zersetzung der gebildeten Bromwasserstoffsäure hinlänglichen Menge, so erscheint, wie vorauszusehen ist, kein Brom mehr, bis das etwa überschüssig hinzugesetzte Chlor in Chlorwasserstoffsäure verwandelt ist.

Beim Schütteln der mit Chlor übersättigten Chlorbrom-Lösung mit Aether bildet sich keine Bromsäure; denn, wenn man den wäfsrigen Theil mit Kali sättigt, so müfste sich bromsaures Kali bilden. Allein wenn man den geglühten Rückstand dieser Flüssigkeit mit Chlor behandelt, kommt kein Brom zum Vorschein, was doch der Fall seyn würde, wenn ursprünglich ein bromsaures Salz vorhanden gewesen wäre, da dieses beim Glühen in ein Brommetall übergeht, auf welches das Chlor so schnell einwirkt. Nur das Wasser der ersten Waschungen enthält gewöhnlich, aufser der Chlorwasserstoffsäure, den Ueberschufs von Chlor, welcher im Chlorbrom vorhanden seyn kann, wenn es, wie gesagt, mit Chlorhydrat in der Kälte bereitet worden ist. Sättigt man dieses Waschwasser mit Kali, so findet man neben dem Chlorkalium, welches den gröfsten Theil der Masse ausmacht, die nämliche Menge von chlorsaurem Kali, welche man durch isolirte Sättigung einer gleichen Menge Chlor erhalten würde. Wenigstens glaube ich, dafs die geringe Menge von chlorsaurem Kali, welche man nach Sättigung der ersten Portionen Waschwasser erhält, aus dieser Quelle entspringt.

Wenn dem so ist, so verhindert die Gegenwart des Broms im Aether, dafs derselbe das überschüssige Chlor

behalte; denn Aether, den man mit einer Chlorlösung, der viel Chlorhydrat beigemengt ist, schüttelt, nimmt das Chlor auf und giebt in ziemlich kurzer Zeit beim Waschen mit Wasser die besprochene Reaction, nämlich Chlorwasserstoffsäure und Chlorkohlenstoff, der im Aether bleibt. Ich habe diesen Versuch angestellt, um die Resultate zu vergleichen, welche man unter denselben Umständen mit Brom erhält.

Um in dem mit den Chlorbrom geschüttelten ätherischen Theile, nachdem er hinreichend, d. h. bis zum Erscheinen der Bromwasserstoffsäure, mit Wasser gewaschen ist, die absolute Abwesenheit des Chlors zu erweisen, sättige man ihn mit Kali, dampfe ihn ein und unterwerfe ihn allen den Proben, von denen wir bei Gelegenheit der Trennung von Brom und Chlor aus einem Gemenge von alkalischen Bromüren und Chlorüren gesprochen haben; er wird keine Spur von Chlor oder Chlorwasserstoffsäure zeigen.

Da das Chlorbrom das Wasser nicht zersetzt, so wirkt das in ihm enthaltene Chlor, vermöge seiner grofsen Verwandtschaft zum Wasserstoff, zuerst auf den Aether zersetzend ein, und so lange er vorhanden ist, kann sich keine Bromwasserstoffsäure bilden, weil sie von dem Chlor zerlegt wird.

Sicher könnten sich bei Berührung des Chlorbroms mit Wasser eben so gut zwei Säuren bilden, wie bei Auflösung des Chlorjods in Wasser; allein dennoch geschieht es nicht. Der von Hrn. Dumas aufgestellte Satz*), als fände eine Wasserzersetzung statt, im Fall sich zwei Säuren bilden können, ist also nicht richtig.

Dafs das Chlorjod anders auf das Wasser wirkt, rührt, meiner Meinung nach, davon her, dafs hiebei eine starre Säure entsteht, die, obgleich sehr löslich, doch sogleich abgeschieden werden kann, weil die Anwesenheit der im

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p.* 272. (Im vorigen Hefte dies. Ann. S. 523.)

Wasser noch löslicheren Chlorwasserstoffsäure die Lösekraft des Wassers, in welchem sich beide befinden, für die Jodsäure vermindert. Wir sehen nämlich, wie ich es in einem früheren Aufsatz gezeigt habe (S. 517. dies. Bandes), dafs sich eine grofse Menge Jodsäure aus einer mit Chlor übersättigten Lösung in Wasser niederschlägt. Die von mir empfohlene Waschung mit Alkohol oder Aether, Flüssigkeiten, in denen die Jodsäure unlöslich ist, thut nichts weiter, als dafs sie das etwa vorhandene Chlorür, welches die Jodsäure gelb färbt, fortnimmt; denn, wenn man die Säure auf Löschpapier legt und einige Zeit der Luft aussetzt, bleibt sie farblos zurück.

Um nun Brom und Chlor in dem Rückstande eingedampfter Soole aufzufinden und von einander zu trennen, mufs man eben so verfahren, wie bei der Darstellung des Chlors und Broms.

Man nehme eine gewisse Menge dieser Rückstände, einige Gran, wenn man sich nicht mehr verschaffen kann (ich arbeitete mit 3 Gran Chlorkalium und 6 Gran Bromkalium, und bewirkte die Trennung sehr leicht), vermische sie mit einer gleichen Gewichtsmenge gepülverten Manganhyperoxyds, und bringe das Gemenge in ein tubulirtes Retörtchen, welches man nun mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage versieht. In die Retorte schütte man Schwefelsäure, verdünnt mit einem Fünftel Wasser, und erhitze sie. Das Chlorbrom, in welchem mehr oder weniger einer seiner Bestandtheile vorherrscht, verfliegt und condensirt sich in der recht kalt gehaltenen Vorlage. Das Verschwinden der röthlichen Dämpfe zeigt, dafs die Operation beendigt ist. Man schüttet darauf Aether hinzu, dem Volumen nach fast eben so viel, als Wasser zur Lösung des Chlorbroms angewandt worden ist, schüttelt und scheidet das Wasser ab, welches die schon durch Berührung mit dem Aether gebildete Chlorwasserstoffsäure enthält. Man wiederholt das Waschen,

jedesmal mit ein wenig Wasser; das Brom bleibt im Aether, und wird aus diesem auf die gewöhnliche Weise gewonnen.

Die Umwandlung des Chlors in Chlorwasserstoffsäure geschieht desto schneller, je gröfser die Menge des Aethers ist; so dafs man, arbeitet man mit kleinen Mengen, nicht viel Aether zusetzen darf, wenn man durch die angezeigten Proben den Augenblick der gänzlichen Verschwindung des Chlors erkennen will.

Läfst man das Brom einige Tage lang in Aether und einer gewissen Menge Wasser stehen, so verwandelt es sich in Bromwasserstoffsäure, die man in dem wäfsrigen Theile findet. Dieses Mittel kann sogar zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure angewandt werden. Hr. Balard hat diese Wirkung beobachtet.

Die Berührung des Broms mit Aether und Wasser giebt, aufser der Bromwasserstoffsäure, auch zur Entstehung eines Bromkohlenstoffs Anlafs, wie sich diefs aus dem sehr deutlichen Geruch nach Terpentinöl und Campher ergiebt, der beim Abdampfen der mit etwas Wasser vermischten ätherischen Flüssigkeit, oder auch beim Reiben einer kleinen Menge zwischen den Händen ausgehaucht wird; dieser Geruch ist beim Sieden mit einem anderen, die Augen ungemein angreifenden verknüpft, welcher Aehnlichkeit mit dem der sogenannten Lampensäure besitzt. Auch röthet die ätherische Flüssigkeit während des Abdampfens stark das Lackmuspapier, wenn gleich sie vorher mit Wasser bis zu ihrer gänzlichen Wirkungslosigkeit auf Lackmus gewaschen worden ist. Ueberdiefs bemerkt man, wenn man den Aether langsam abdampft und ein wenig Wasser zusetzt, auf der Oberfläche der letzteren Etwas einer wie Oel aussehenden Substanz, welche die Verbindung von Brom und Kohlenstoff seyn mufs, weil, wenn man einige Stückchen Kalium auf dieselbe schüttet, um sie zu zersetzen, was Aetzkali nicht oder nur schwierig thut, und dann auf die

Masse Chlor einwirken läfst, die gelbe Farbe des Broms hervorgerufen wird, was zuvor nicht geschah.

Die alleinige Wirkung des Broms auf den Aether ist eben so, d. h. es entstehen dabei Bromwasserstoffsäure und die erwähnte Art von Bromkohlenstoff.

Obwohl, wie gesagt, alles Chlor des Chlorbroms in Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird, so findet sich dennoch die Gesammtheit desselben nicht in dem Chlorsilber, welches auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu dem Waschwasser niederfällt. Um mich davon zu überzeugen, nahm ich zwei gleiche Gewichtsmengen Chlorkalium; die eine behandelte ich, nachdem sie gelöst worden, direct mit salpetersaurem Silberoxyd, und sammelte und trocknete den Niederschlag; die andere vermischte ich mit einer gleichen Gewichtsmenge Bromkalium, und unterwarf sie der zur Gewinnung des Broms und Chlors angegebenen Operation. Das erhaltene Chlorbrom gab, nach Waschung mit Aether, auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu dem wäfsrigen Theil, eine geringere Gewichtsmenge Chlorsilber, als dieselbe Menge Chlorkalium bei isolirter Behandlung. Sechs Versuche gaben ziemlich genau dasselbe Resultat; bei jedem wurde ein Viertel weniger an Chlorsilber gefunden. Diefs mufs den Verlüsten, welche bei einem so flüchtigen Körper wie das Chlorbrom unvermeidlich sind, zugeschrieben werden, so wie auch der geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure, welche in dem Aether zurückgelassen wurde, in der Furcht, es möchte, setzte man das Waschen nach dem Verschwinden der Bromwasserstoffsäure fort, von letzterer etwas fortgenommen werden.

Indefs schwankte der Verlust bei allen sechs Versuchen nicht merklich, er betrug immer sehr nahe bei jedem ein Viertel. Wenn man, wie ich, mit kleinen Mengen arbeitet, könnte man zu einer ziemlich genäherten Bestimmung des Chlors gelangen, wenn man zu dem erhaltenen Chlorsilber noch ein Drittel hinzurechnete.

Um mich zu überzeugen, dafs, bei Einwirkung des Chlorbroms auf den Aether, Bromkohlenstoff und nicht Chlorkohlenstoff (der Camphergeruch ist bei beiden fast gleich *)) gebildet werde, brachte ich Chlorbrom mit einer ziemlich grofsen Menge Aether zusammen. Als nach einem oder zwei Tagen die Entfärbung vollständig war, wusch ich den ätherischen Theil mit Wasser, bis dieses das Lackmuspapier nicht mehr röthete, oder das salpetersaure Silberoxyd nicht mehr fällte.

Da der ätherische Theil den Chlor- oder Bromkohlenstoff enthalten mufste, so warf ich Kaliumstücke in ziemlicher Menge hinein. Der Rückstand verdampft und dann zur Fortschaffung des überschüssigen Kali's mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, gab beim Aufgiefsen von Chlor eine ziemliche Menge Brom.

Dasselbe Resultat erhielt ich bei gleicher Behandlung des Aethers, der bis zur völligen Entfärbung mit Brom in Berührung gestanden hatte.

Ich habe gesagt, dafs wenn man Chlorbrom, das überschüssiges Chlor enthält, wenn es unter Abkühlung durch Eis mit Chlorhydrat bereitet ist, auswäscht, die ersten Portionen des Wassers nach Sättigung mit Kali immer chlorsaures Kali enthalten. Es ist daher gut zu bemerken, dafs der Rückstand von dieser Sättigung, zu seiner Verwandlung in Chlorkalium geglüht werden mufs, ehe man ihn mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt.

Mittel, zu erkennen, ob eine Lösung das Chlorjod unzersetzt oder in Chlorwasserstoff- und Jodsäure zerfällt enthalte.

Es ist nicht richtig, im absoluten Sinne zu sagen, wie man es gethan hat, dafs das Chlorjod sich nicht ohne

*) Wenn die in dem Aether zurückbleibende Bromverbindung wirklich Bromkohlenstoff ist, so unterscheidet sie sich wesentlich von dem ätherisch riechenden und süfs schmeckenden Bromkohlenstoff, den ich kennen gelernt habe. (Siehe diese Annal. Bd. XV. S. 70. auch Bd. XVI. S. 377.)

Zersetzung in Wasser löse, und dafs es aus seiner wäfsrigen Lösung nicht durch Aether fortgenommen werden könne.

Starres Chlorjod, in eine geringe Menge Wasser gebracht, zerfällt in zwei Theile, in einen starren gelblichen und in einen flüssigen stark gefärbten. Giefst man die röthliche Flüssigkeit, ein Gemenge von Chlorür und Subchlorür, von dem Niederschlage ab, und in ein zwei bis drei Mal gröfseres Volum von Aether, und zwar, um eine zu grofse Temperaturerhöhung zu vermeiden, in kleinen Portionen, so wird sie gelb, und wenn man sie dann zu mehreren Malen mit frischem Wasser schüttelt, giebt sie eine sehr lange Zeit hindurch in dem wäfsrigen Theile Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure. Erst nach einer sehr grofsen Zahl von Auswaschungen gelingt es, nur das Subchlorür im Aether zu haben, welcher, wenn man ihn darauf mit etwas Wasser stehen läfst, sich, wie bereits gesagt, in jodhaltigen Aether und in Chlorwasserstoffsäure verwandelt.

Der Aether ist demnach im Stande, dem Wasser beide Jodchlorüre zu entziehen, wenn das Subchlorür in einer concentrirten Lösung vorwaltet; wenn man aber diese Lösung hinreichend verdünnt hat, damit sich das Chlórür in Chlorwasserstoff- und Jodsäure verwandeln kann so geht, beim Schütteln mit Aether, das Subchlorür in den ätherischen Theil, und das Gemenge der beiden Säuren in den wäfsrigen Theil, aus dem man auch, bei hinlänglicher Concentration, die Jodsäure durch Aether fällen kann. Es ist glaublich, dafs bei Hineinschüttung von Aether in eine concentrirte Lösung von Chlorjod, das jedoch in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure zerfällt ist die letztere Säure durch ihre Einwirkung auf den Aether zerstört werde, was dann die Abscheidung der in dieser Flüssigkeit unlöslichen Jodsäure befördert.

Aus der vorhergehenden Thatsache ziehe ich den Schlufs, dafs die etwas concentrirte Lösung des Jodchlo-

rürs und Subchlorürs das Wasser nicht zersetzt, d. h. dafs, in dieser Concentration, das Subchlorür die Einwirkung des Chlorürs auf das Wasser verhindert, so dafs, wenn man die Lösung in Aether giefst, dieser zugleich Subchlorür und Chlorür enthält, und dafs sich das letztere nur langsam in Chlorwasserstoff- und Jodsäure verwandeln kann, weil es beim Schütteln nur mit der geringen Wassermenge, welche der Aether zu lösen vermag, in Berührung kommt, wodurch die Erneuung dieses Wassers nothwendig wird.

Bei meinen Untersuchungen über die jodsauren Pflanzenbasen (S. 595. dieses Heftes) habe ich ein positives Mittel aufgefunden, den Vorgang in dieser Beziehung zu erkennen. Ich habe mich des in Alkohol gelösten schwefelsauren Chinins bedient.

Ich habe gesehen, dafs, wenn man dieselbe in die erwähnte concentrirte wäfsrige Lösung von Jodchlorür und Subchlorür schüttet, kein Niederschlag entsteht, was ein Zeichen der Abwesenheit der Jodsäure und der Nichtzersetzung des Wassers ist. Verdünnt man aber diese Lösung von Jodchlorür und Subchlorür stufenweise mit Wasser, und prüft sie bei jedem neuen Zusatz mit einer alkoholischen Lösung von schwefelsaurem Chinin, so gelangt man zu einem Punkt, wo sie einen Niederschlag von saurem jodsauren Chinin giebt, als Beweis, dafs jetzt Jodsäure erzeugt sey.

Man kann sich demnach dieses Mittels bedienen, um den Moment aufzufinden, wo eine Lösung von Jodchlorür und Subchlorür so verdünnt ist, dafs der Einflufs des Subchlorürs zerstört und das Wasser zersetzt wird.

Ich habe immer beobachtet, dafs man mit dem Zusatz des Wassers nicht zu freigebig seyn dürfe, damit die Flüssigkeit nicht zu sehr verdünnt werde, weil man sie sonst, wegen ihres geringen Gehalts an Jodsäure, in zu grofser Menge zur weingeistigen Lösung des Alkaloids

hinzusetzen mufs, um den Punkt der Bildung des sauren jodsauren Salzes zu erreichen, wobei dann diese zu wäfsrig werden und das Salz auflösen kann.

Aus dem Vorhergehenden folgt:

1) Das Chlorbrom, wie sehr es auch mit Chlor gesättigt sey, zersetzt das Wasser nicht. Die beim Schütteln mit Aether stattfindende Bildung von Chlorwasserstoffsäure entspringt aus der Einwirkung des Chlorbroms auf den Aether, wobei auch ein Bromkohlenstoff gebildet wird.

2) Durch Schütteln des Chlorbroms mit Aether und Wasser kann man das Chlor als Chlorwasserstoffsäure gänzlich abscheiden, bevor das Brom, welches gleichzeitig in Aether isolirt wird, sich in Bromwasserstoffsäure und Bromkohlenstoff umwandelt.

3) Gemenge von alkalischen Chlorüren und Bromüren geben, selbst in geringer Menge, bei Vermischung und Erhitzung mit Manganhyperoxyd und mäfsig verdünnter Schwefelsäure ein Chlorbrom, welches man durch die angegebene Behandlung mit Aether in seine Bestandtheile zerlegen kann. Auf diese Weise kann man das gleichzeitige Vorkommen von Brom und Chlor in einem Salzgemenge entdecken, wie sehr auch das eine gegen das andere vorwalten mag. Zu erinnern ist dabei, dafs man, im Fall eines Ueberschusses von Chlor, das Product der Sättigung des wäfsrigen Theils glühen mufs, um das gebildete Chlorat in Chlorür zu verwandeln, und alles Chlor durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd niederschlagen zu können.

4) Mittelst einer alkoholischen Lösung von Chinin oder Cinchonin, im freien oder gebundenen Zustand, kann man auffinden, wie weit eine concentrirte wäfsrige Lösung von starrem Chlorjod (Gemenge von Chlorür und Subchlorür) verdünnt werden mufs, damit eine Wasserzersetzung eintrete; man erkennt diefs an dem alsdann er-

folgenden Niederschlag von saurer jodsaurer Pflanzenbase, der, so lange die Flüssigkeit concentrirt ist, nicht gebildet wird.

VI. *Ueber die Sauerstoffabsorption des Silbers in hoher Temperatur; von Hrn. Gay-Lussac.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLV. p.* 221.)

Hr. Lucas hat bekanntlich die Beobachtung gemacht, daſs geschmolzenes Silber bei Berührung mit der Luft Sauerstoff aus derselben absorbirt, und hernach beim Erstarren wieder von sich giebt. Diese Eigenschaft ist derjenigen analog, welche dasselbe Metall, nach Pelletier's Beobachtung, in Bezug auf den Phosphor besitzt; es verbindet sich nämlich in der Hitze mit zwei Mal so viel Phosphor, als es im Moment des Erstarrens zurückhalten kann. So wie Hr. Lucas ihn beschrieben, giebt der Versuch nur sehr geringe Absorptionen von Sauerstoff; oft bekommt man selbst gar keine. Weit sicherer gelangt man zum Ziel, wenn man das Silber in einem Porcellanrohr schmelzend erhält, durch das ein Strom von Sauerstoff geleitet wird. Nach einer 25 bis 30 Minuten langen, etwas starken Erhitzung unterbricht man den Sauerstoffstrom und läſst das Feuer ausgehen. In Folge der Temperaturerniedrigung entsteht bald ein Vacuum im Porcellanrohr; allein im Moment, wo das Silber erstarrt, entwickelt sich eine beträchtliche Menge von Sauerstoffgas.

Ein anderes Verfahren, welches ich seiner gröſseren Einfachheit wegen, dem eben genannten noch vorziehe, besteht darin, daſs man Salpeter in kleinen Portionen auf das in einem irdenen Tiegel schmelzend erhaltene Silber schüttet. Nachdem der Versuch etwa eine halbe Stunde

gedauert, zieht man den Tiegel heraus, und stellt ihn, in einer mit Wasser gefüllten Wanne, unter eine Glocke. Man hat keinen Unfall zu befürchten, auch hat man Zeit den Tiegel unter die Glocke zu bringen; allein kaum ist eine Secunde verflossen, so entwickelt sich mit Ungestüm eine grofse Menge Sauerstoffgas. Bei einem Versuche erhielt ich von ihm das 22fache Volumen des Silbers.

Läfst man das Metall tropfenweise in kaltes Wasser fallen, so sieht man grofse Blasen von Sauerstoffgas sich aus dem Wasser entwickeln, und das Silber erhält ein runzliches und sehr angenehm mattes Ansehen.

Es ist zu bemerken, dafs das Silber, auch wenn es ein wenig Kupfer enthält, noch Sauerstoff absorbirt, und dafs es das letztere, vermöge seiner Verwandtschaft zu demselben, vor der Oxydation schützt. Indefs absorbirt es desto leichter Sauerstoff, je reiner es ist, und es absorbirt keinen mehr, wenn es mit einigen Procenten Kupfer legirt ist. Ohne Zweifel ist es die Eigenschaft des Silbers, in der Hitze Sauerstoff zu absorbiren und beim Erstarren wieder auszustofsen, der man das Phänomen zuschreiben mufs, welches man in der Probirkunst Spratzen nennt. Es ist sehr schwierig, das recht feine Silber am Spratzen zu hindern, während es sehr leicht geschieht, sobald es mit ein wenig Kupfer, Blei oder Gold legirt ist. Von der Oxydation des Silbers in der Hitze mufs auch der beim Cupelliren stattfindende Verlust an diesem Metalle, so wie dessen, besonders gegen das Ende der Operation eintretende, Absorption durch die Cupelle abgeleitet werden.

VII. *Notiz über die freiwillige Entzündung der Kohle, in Bezug auf Aubert's Abhandlung *); von Dr. Moritz Meyer.*

Die Eigenschaft der Faulbaumkohle, sich freiwillig zu entzünden, wurde zuerst von Cossigny, der die Pulvermühlen auf Isle de France leitete, um's Jahr 1780 bemerkt. Er beobachtete, daſs Kohle, die auf einem horizontalen Lagerstein zermahlen wurde, sehr lebhafte Funken gab; er glaubte diesem Umstande das damals so häufige Auffliegen der Stampfmühlen zuschreiben zu dürfen, und schlug deshalb vor, die drei Materialien, die bis dahin auf Einmal gekleinert wurden, jedes für sich zu kleinern, und sie dann erst zu mengen. Dieſs ist ziemlich allgemein eingeführt worden, und es ist nicht zu läugnen, daſs die Unglücksfälle viel seltener sind als früher. Bei eigends deshalb angestellten Versuchen gelang es Cossigny, reine gepülverte Kohle mittelst starker Hammerschläge zu entzünden. — Im verflossenen Juli entzündete sich auf einer Pulvermühle unweit Lüttich ebenfalls die Kohle auf einem horizontalen marmornen Lagerstein in Gegenwart des dirigirenden Artillerie-Officiers. Er sah deutlich den Funken unter dem Läufer hervorkommen, und überzeugte sich später, daſs weder Salpeter- noch Schwefelstaub zu der Entzündung beigetragen.

*) Im vorigen Hefte dies. Ann. S. 451.

VIII. *Ueber das Salicin und dessen Umwandlung in einen Farbstoff eigenthümlicher Art;* *von Hrn. H. Braconnot.*

(*Journal de chim. médicale Année VII. p.* 17.)

Bei Untersuchung einiger Eigenschaften des Salicins überzeugte ich mich, daſs dieser Stoff neutral ist, wie man auch schon gefunden hat. Indeſs schien mir die Annahme nicht unvernünftig, daſs die Säuren durch ihre Einwirkung auf das Salicin dasselbe in eine basische Substanz verwandeln könnten; als ich aber die Erfahrung zu Rathe zog, erhielt ich nur ein negatives Resultat. Mit einigem Erstaunen las ich daher im *Journal de chimie médicale, November* 1830, die Versuche des Hrn. Peschier, nach denen das Salicin durch mehr oder weniger concentrirte Säuren in den Zustand eines Alkali's übergehen, und dann Säuren sättigen und verschiedenartig krystallisirte Salze mit ihnen bilden soll. Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt ich indeſs andere Resultate.

Nach Hrn. Peschier erhält man das salpetersaure Salicin durch Benetzung des Salicins mit Salpetersäure. Es löst sich in derselben, und hat mir wirklich einige Zeit nach der Vermischung eine gelblichweiſse Masse geliefert, in welcher ich aber kein salpetersaures Salicin habe auffinden können, sondern Kohlenstickstoffsäure, verbunden mit einer eigenthümlichen Substanz, die der ähnlich ist, welche ich durch Einwirkung von Mineralsäuren auf das Salicin hervorgebracht und den Harzen gleichgestellt habe.

Wäscht man die weiſsliche Masse mit Wasser, so löst sich nur ein kleiner Theil, der Kohlenstickstoffsäure, verbunden mit ein Wenig einer veränderten harzigen Substanz, enthält. Der weiſse unlösliche Rückstand scheint

dagegen fast gänzlich aus dieser zu bestehen, enthält indeſs auch noch Kohlenstickstoffsäure genug, um mit Ammoniak eine sehr lebhafte gelbe Farbe anzunehmen, und sogar der Auflösung in diesem Alkali zu widerstehen. Mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, theilt er dieser eine rothe Farbe mit.

Was das schwefelsaure Salicin betrifft, so glaubt Hr. Peschier dasselbe durch das folgende Verfahren erzeugt zu haben. Er löst das Salicin in, durch fünf Theile Wasser verdünnte Schwefelsäure auf, sättigt die vorwaltende Säure durch kohlensaures Kali und behandelt darauf die hinreichend eingedampfte Flüssigkeit mit Alkohol, welcher, nach Hrn. Peschier, das schwefelsaure Salicin auszieht.

Ich habe diesen Versuch mit aller möglichen Sorgfalt wiederholt; allein statt des schwefelsauren *Salicins* habe ich nur reines Salicin bekommen, welches durchaus keine Spur von Schwefelsäure enthielt, auch nicht die geringste Veränderung in seinem Krystallgefüge oder seinem perlmutterartigen Ansehen erlitten hatte.

Da ich bemerkt hatte, daſs das Salicin beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure seine Krystallform merklich veränderte, so wollte ich mich überzeugen, ob hiebei ein schwefelsaures Salz entstände. Zu dem Ende sättigte ich die Flüssigkeit, nach zweckdienlichem Kochen, mit einem kohlensauren Alkali, dampfte sie ein und behandelte sie mit Alkohol; dieser zog aber nur Salicin aus, und trübte salpetersauren Baryt durchaus nicht.

Ich habe gesagt, daſs concentrirte Schwefelsäure das Salicin augenblicklich zersetze und eine purpurrothe Flüssigkeit gebe. Dennoch giebt Hr. Peschier vor, durch ein ähnliches Mittel schwefelsaures Salicin erhalten zu haben. Ich muſs gestehen, daſs es mir unmöglich ist, die Meinungen des Hrn. Peschier zu theilen, und selbst irgend eine der in seiner Note enthaltenen Thatsachen anzuerkennen. Er sagt z. B., daſs die concentrirte Schwe-

felsäure dem Salicin im Momente der Berührung eine sehr lebhafte rothe Farbe mittheile, die in Weinroth übergehe, und selbst in ein schmutziges Rosenroth, wenn die Säure in zu großer Menge da sey.

Ich füllte eine kleine mit Glasstöpsel versehene Flasche mit concentrirter Schwefelsäure, und fügte eine Spur von Salicin hinzu. Beim Schütteln war die Färbung anfangs schwach; allein in dem Maaſse, als die Auflösung vorschritt, wurde sie stark und sehr lebhaft roth, und diese Farbe erlitt keine Veränderung mit der Zeit.

Ich werde nicht länger bei den von Hrn. Peschier angeführten Versuchen verweilen, muſs aber noch sagen, daſs ich bei dem Versuche, sie zu wiederholen, darauf geführt wurde, die Substanz zu isoliren, welche die Schwefelsäure bei Einwirkung auf das Salicin so schön roth färbt. Setzt man diese Lösung in einem flachen Gefäſse der Luft aus, so läſst die Schwefelsäure, indem sie Feuchtigkeit anzieht, nach und nach die rothe Substanz fallen, wogegen diese gelöst bleibt, wenn man die Säure mit viel Wasser vermischt, und selbst wenn man sie mit einem Alkali sättigt. Wenn man aber die Lösung nur mit etwa dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt und dann mit gepülvertem kohlensauren Kali sättigt, so bildet sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Kali, verbunden mit einem rothen, etwas in's Gelbliche fallenden Farbstoff. Alkohol, mit diesem Salzrückstand gekocht, scheint wenig Wirkung auf ihn auszuüben; behandelt man ihn aber mit einer zur Lösung des schwefelsauren Kali's hinlänglichen Menge Wasser, so bleibt der Farbstoff zwar in einer solchen Zertheilung in der Flüssigkeit, daſs er gelöst zu seyn scheint; allein dennoch läſst er sich leicht durch's Filtrum abscheiden. Gut gewaschen, ist er leberroth, etwas in's Gelbrothe fallend.

Er ist ohne Geschmack. Weder Wasser noch Alkohol wirken merklich auf ihn.

Mit einer Mineralsäure in Berührung gebracht, geht

seine schmutzige Farbe sogleich in ein lebhaftes Roth über, und indem er dabei compacter wird, fällt er bald hernach nieder, ohne sich zu lösen.

Auch in concentrirter Essigsäure ist er beim Sieden unlöslich, und kaum verändert sich seine Farbe dabei.

Von siedender Salpetersäure wird er gelöst, unter Bildung von Kohlenstickstoffsäure.

Die Alkalien, selbst die schwächsten, ertheilen dieser Substanz eine schöne dunkelviolette Farbe; allein sie widersteht hartnäckig der Auflösung in siedender Aetzkalilauge, wenn gleich die violette Farbe sich ohne die geringste Veränderung in derselben erhält. Bei Zusatz einer Säure geht sie wieder in lebhaftes Roth über.

Getrocknet, ist die untersuchte Substanz bröcklich, und von einer schwarzen in's Braune fallenden Farbe. In diesem Cohäsionszustande wird sie von concentrirter Schwefelsäure lebhaft roth gefärbt; allein ohne dafs sie eine Neigung zeigte, sich aufzulösen.

Ueber dem Feuer haucht sie kaum einen schwachen empyreumatischen Geruch aus, und hinterläfst eine grofse Menge Kohle.

Aus dieser kurzen Auseinandersetzung sieht man, dafs dieser Farbstoff ungemein viel Kohle enthält, und dafs er in der concentrirten Schwefelsäure nur durch eine gänzliche Zersetzung des Salicins, wobei die Elemente desselben sich unter Bildung von Wasser in einer andern Ordnung vereinigen, gebildet worden seyn kann.

Dieser Farbstoff scheint mir hervorstechende Kennzeichen genug zu besitzen, um einen besonderen Namen zu bekommen; ich schlage vor, ihn *Rutilin* zu nennen.

Obgleich das *Salicin* bedeutend von *Populin* (einem andern, von mir in der Espenrinde gefundenen Stoffe *)) abweicht, so läfst sich doch eine gewisse Aehnlichkeit zwischen diesen Substanzen nicht verkennen, z. B. die

*) Man sehe S. 60. dies. Bandes P.

die beiden gemeinschaftliche Eigenschaft, sich durch Vermittlung der Schwefelsäure fast gänzlich, anfangs in eine eigenthümliche weifse, harzige Substanz, und später in Rutilin zu verwandeln, so wie vermittelst Salpetersäure in Kohlenstickstoffsäure. Diese sonderbare Aehnlichkeit hat mich auf die Vermuthung gebracht, dafs Salicin und Populin weniger durch das Verhältnifs, als durch die Anordnung ihrer Elemente von einander abweichen. Um diese Vermuthung zu bewähren, müfste man beide Substanzen sehr sorgfältig analysiren. Mifstraute ich mir nicht selbst, so würde ich mich dieser delicaten Arbeit vielleicht unterzogen haben; indefs wird sie wohl von Chemikern, die in dieser Gattung von Versuchen geschickter als ich sind, mit gröfserem Erfolg vorgenommen werden.

IX. *Neues Oenometer oder Instrument zur Bestimmung der im Wein oder jeder andern geistigen Flüssigkeit enthaltenen Menge Alkohols.*

Wir beeilen uns, sagen die Herausgeber der *Annales de chimie et de physique* im Octoberheft 1830 ihrer Zeitschrift, das Oenometer anzuzeigen, mit dem Hr. Emil Tabarié die industrielle Oeconomie bereichert hat, und welches seiner ungemeinen Einfachheit wegen sicher bald allgemein in Gebrauch kommen wird. Statt den Weingeist aufzufangen, was ein Destillationsgefäfs erfordern würde, bringt Hr. Tabarié den Wein in einem offenen Gefäfse zum Kochen und läfst den Alkohol davon gehen. Die Menge desselben bestimmt er durch den Dichtigkeitsunterschied zwischen dem Wein und dem Destillationsrückstand, nachdem er das Volumen der verdampften Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser genau wieder

ersetzt hat. Diese sehr sinnreiche Idee hat ihn zur Errichtung eines sehr einfachen Apparats geführt, welcher in Jedermanns Hände gegeben werden kann, und welcher schneller und bequemer eben so sichere Resultate als das gewöhnliche Destillationsverfahren liefert. Er besteht aus einem kleinen Kessel, der mit einer Weingeistlampe erhitzt wird; ein horizontales Querstück nahe am Boden des Kessels zeigt durch den Moment, wo es nicht mehr von der Flüssigkeit benetzt wird, daſs die Abdampfung bis zur gänzlichen Vertreibung des Alkohols gediehen ist. Die Dichtigkeiten der Flüssigkeit vor und nach der Operation werden durch ein Aräometer mit doppelter Skale bestimmt. Ein Thermometer für die Temperaturcorrectionen besitzt ebenfalls eine doppelte Graduation; die eine ist die gewöhnliche hunderttheilige; die andere, zur Vereinfachung der Operation, eine eigenthümlich eingerichtete.

Durch Hinzufügung der nöthigen Tafeln hat Hr. T. sein Werk vervollständigt. Er hat es hauptsächlich für die Destillateure des mittäglichen Frankreichs bestimmt; allein es kann auch überall gebraucht werden. Hinsichtlich des Details verweisen wir auf die dem Apparate beigegebene Instruction.

Das vollständige Oenometer kostet 40 Franken, und ist unter andern in Paris, Rue du Faubourg-Saint-Martin, bei Hrn. Collardeau zu haben.

– November 1830.

Tag.	Baro 9 U	U.	Wetter. 9 U.	12 U.	3 U.
1	333,5	V.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
2	34,7	NVV.	verm., stürmisch	heiter, Sturm	heiter, stürmisch
3	38,6	SO.	bedeckt	heiter	heiter
4	36,8	S.	vermischt	- -	- -
5	37,5	S.	heiter	- -	- -
6	37,2	S.	- -	- -	- -
7	33,8	O.	- -	- -	- -
8	33,5	VV.	bedeckt	- -	regnigt
9	35,7		neblig	bedeckt	bedeckt, neblig
10	37,0	S.	bedeckt, regnigt	bedeckt, neblig	- - - -
11	36,2	VV.	neblig	heiter	heiter
12	34,9	V.	heiter	vermischt	- -
13	39,2	SO.	bedeckt	- -	vermischt
14	36,9	S.	neblig	bedeckt	bedeckt
15	34,9	S.	bedeckt	- -	- -
16	37,1	S.	heiter	heiter	heiter
17	32,7	S.	vermischt	vermischt	bedeckt
18	35,4	VV.	bedeckt	bedeckt	- -
19	37,2	N.	bedeckt	regnigt	neblig
20	38,6	VV.	vermischt	vermischt	vermischt
21	37,5	VV.	bedeckt	vermischt	bedeckt
22	36,6	S.	heiter	- -	- -
23	35,3	VV.	- -	heiter	heiter
24	38,5	VV.	- -	vermischt	vermischt
25	40,9	NO.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
26	40,7	NO.	- -	- -	- -
27	38,3	O.	- -	- -	- -
28	37,91	O.	- -	- -	- -
29	38,35	O.	- -	vermischt	heiter
30	38,12	O.	- -	bedeckt	bedeckt
	335,88	10			
	336,36	20			
	338,24	30			
	336,83	30			

). — December 1830.

Tag.	B…	3 U.	Wetter. 9 U.	12 U.	3 U.
1	3				
2	[illegible]	O.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
3	[illegible]	SO.	- -	- -	- -
4	[illegible]	O.	- -	- -	- -
5	[illegible]	SO.	vermischt	- -	- -
6	[illegible]	SO.	bedeckt, neblig	- -	- -
7	[illegible]	O.	bedeckt	- -	- -
8	[illegible]	O.	regnigt, neblig	bedeckt, neblig	- -
9	[illegible]	O.	- - - -	bedeckt	- -
10	[illegible]	SO.	vermischt	heiter	vermischt
		S.	- -	- -	- -
11	2				
12	3	SW.	vermischt	vermischt	bedeckt
13	3	S.	- -	- -	vermischt
14	3	S.	- -	-	bedeckt
15	3	W.	bedeckt	bedeckt, Schnee	- -
16	4	NO.	- - Schnee	bedeckt	- - Schnee
17	3	N.	bedeckt	- - Schnee	bedeckt
18	3	NW.	- -	bedeckt	- - Schnee
19	3	NW.	- - Schnee	- - Schnee	- -
20	2		heiter	heiter	heiter
		SW.	bedeckt	bedeckt	bedeckt
21	2				
22	3	W.	bedeckt	bedeckt	bedeckt, Schnee
23	2	SW.	- -	- -	bedeckt
24	2	W.	- -	heiter	- - Schnee
25	2	W.	vermischt	- -	vermischt
26	2	NW.	bedeckt	Schnee	bedeckt, Schnee
27	3	W.	Schnee	- -	- - - -
28	3	O.	heiter	heiter	heiter
29	3	O.	neblig	Schnee	bedeckt
30	3	NW.	heiter	heiter	- -
31	3	O.	bedeckt	bedeckt	- -
	33	NO.	vermischt	vermischt	vermischt
	33	bis 10			
	33	- 20			
	33	- 31			
		- 31			